

## **INFORMATION TO USERS**

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

**The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.** Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

ProQuest Information and Learning  
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA  
800-521-0600

**UMI<sup>®</sup>**

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

**Faculté des sciences appliquées**

**Département de Génie civil**

**Influence des sulfates alcalins sur l'hydratation, la fluidité et les résistances à la compression  
des ciments à basses teneurs en alcalis.**

**Mémoire de maîtrise es sciences appliquées**

**Christian GARON**

**Sherbrooke (Québec)**

**CANADA**

**1 Octobre 2000**

---



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

**0-612-67274-3**

**Canada**

## **Remerciements**

**Je tiens à remercier Monsieur Arezki Tagnit-Hamou pour sa collaboration à la réalisation des travaux de recherche de cette maîtrise.**

**Je remercie également le Groupe béton de Monsieur Pierre-Claude Aïtcin pour avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires. Je remercie toutes les personnes, techniciens, collègues et autres, qui ont contribué par leur patience, leur support technique et leurs explications à la réalisation de ce mémoire.**

**Je remercie ma conjointe, mes parents ainsi que mes amis pour leur indispensable soutien.**



## TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
1. INTRODUCTION .....	1
2. REVUE DE LITTÉRATURE .....	2
2.1 Hydratation du ciment et contrôle de la prise.....	2
2.2 Sulfates alcalins .....	3
2.2.1 Influence des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment.....	5
2.3 Superplastifiant.....	7
2.3.1 Mécanismes d'action .....	8
2.3.2 Influence du superplastifiant sur l'hydratation du ciment .....	9
2.4 Influence des sulfates alcalins et du superplastifiant sur la fluidité .....	10
2.5 Influence des sulfates alcalins et du superplastifiant sur les résistances à la compression	12
2.6 Interaction sulfates alcalins et superplastifiant.....	13
3. PROGRAMME EXPÉRIMENTAL.....	15
4. MATÉRIAUX .....	24
4.1 Clinker .....	24
4.1.1 Analyse chimique.....	24
4.1.2 Microscopie optique.....	26
4.1.3 Microscopie électronique à balayage.....	31
4.1.4 Diffraction des rayons X .....	34
4.2 Sulfates alcalins .....	39
4.3 Poussière de cimenterie (Cement Kiln Dust) .....	39
4.4 Gypse .....	44
4.5 Superplastifiant.....	46
5. PROCÉDURES D'ESSAIS.....	47
5.1 Étalement au mini-cône (mini-slump).....	47
5.2 Essai de conductivité .....	49
5.3 Calorimétrie .....	50
5.4 Résistance à la compression .....	51

6.	PRÉSENTATION DES RÉSULTATS .....	53
6.1	Essais de calorimétrie .....	53
6.1.1	Aphtitalite et arcanite .....	53
6.1.2	Langbeinite de calcium .....	56
6.1.3	Poussière de cimenterie.....	56
6.1.4	Influence du type de sulfate alcalin sur le dégagement de chaleur.....	56
6.2	Essai de conductivité .....	58
6.2.1	Aphtitalite et arcanite .....	58
6.2.2	Langbeinite de calcium .....	61
6.2.3	Poussière de cimenterie (CKD) .....	61
6.2.4	Influence du type de sulfate alcalin sur la conductivité des pâtes de ciment.....	61
6.3	Fluidité des pâtes de ciment.....	65
6.3.1	Aphtitalite .....	65
6.3.2	Arcanite.....	66
6.3.3	Langbeinite de calcium .....	66
6.3.4	Poussière de cimenterie (CKD) .....	71
6.3.5	Influence du type de sulfate alcalin sur la fluidité .....	71
6.3.6	Perte d'étalement .....	72
6.4	Résistance à la compression .....	75
6.4.1	Aphtitalite .....	75
6.4.2	Arcanite.....	76
6.4.3	Langbeinite de calcium .....	77
6.4.4	Influence du type de sulfate alcalin .....	77
7.	DISCUSSION ET ANALYSE DES RÉSULTATS.....	82
7.1	Comportement des ciments contenant des sulfates alcalins .....	82
7.2	Ciments avec poussière de cimenterie (CKD).....	86
7.3	Considérations sur les résultats, les matériaux et la méthodologie .....	87
8.	CONCLUSION .....	89
	BIBLIOGRAPHIE.....	910

## LISTE DES FIGURES

	PAGE
Figure 3.1 Spectre de diffraction des rayons X du ciment de référence (HG) sans sulfates alcalins ajoutés. Traitement à l'acide salicylique.....	19
Figure 3.2 Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec aphtitalite (HAP10). Traitement à l'acide salicylique. ....	20
Figure 3.3 Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec arcanite (HAR10). Traitement à l'acide salicylique. ....	21
Figure 3.4 Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec langbeinite de calcium (HG). Traitement à l'acide salicylique. ....	22
Figure 4.1 Vue générale du clinker. Grossissement 100x. Traitement à l'acide succinique. ....	28
Figure 4.2 Cristaux d'alite ( $C_3S$ ), bélite secondaire ( $C_2S$ ) et matrice intersticielle ( $C_4AF$ et $C_3A$ ). Grossissement 500x. Traitement à l'acide succinique. ....	28
Figure 4.3 Nid de cristaux de bélite ( $C_2S$ ). Grossissement 200x. Traitement à l'acide succinique. ....	29
Figure 4.4 Chaux libre ( $CaO_L$ ). Grossissement 100x. Traitement à l'acide succinique. ....	29
Figure 4.5 Vue générale du clinker. ....	32
Figure 4.6 Cristaux d'alite ( $C_3S$ ) et de bélite ( $C_2S$ ). Présence de chaux libre. ....	32
Figure 4.7 Cristaux d'alite ( $C_3S$ ) et matrice interstitielle ( $C_4AF$ et $C_3A$ ). ....	33
Figure 4.8 Spectre de diffraction des rayons X du clinker ....	36
Figure 4.9 Spectre de diffraction des rayons X du clinker après traitement à l'acide salicylique. ....	37
Figure 4.10 Spectre de diffraction des rayons X du clinker après traitement KOH/sucrose.....	38
Figure 4.11 Spectre de diffraction des rayons X de l'aphtitalite.....	40
Figure 4.12 Spectre de diffraction des rayons X de l'arcanite.....	41
Figure 4.13 Spectre de diffraction des rayons X du langbeinite de calcium. ....	42
Figure 4.14 Spectre de diffraction des rayons X de la poussière de cimenterie (CKD).....	43
Figure 4.15 Spectre de diffraction des rayons X du gypse.....	45
Figure 6.1 Courbes calorimétriques des ciments avec aphtitalite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=0.35$ . 0,8% PNS.....	54
Figure 6.2 Courbes calorimétriques des ciments avec arcanite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=0.35$ . 0,8% PNS.....	54
Figure 6.3 Courbes calorimétriques des ciments avec langbeinite de calcium ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=0.35$ . 0,8% PNS.....	55
Figure 6.4 Courbes calorimétriques des ciments avec poussière de cimenterie ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=0.35$ . 0,8% PNS.....	55
Figure 6.5 Influence du type de sulfate alcalin ( $\%Na_2O_{eq}$ ) sur le dégagement de chaleur des ciments. $E/C=0.35$ . 0,8% PNS. ....	57
Figure 6.6 Courbes de conductivité des ciments avec aphtitalite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=2.0$ . 0,8% PNS.....	59
Figure 6.7 Courbes de conductivité des ciments avec arcanite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=2.0$ . 0,8% PNS. ....	60
Figure 6.8 Courbes de conductivité des ciments avec langbeinite de calcium ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=2.0$ . 0,8% PNS.....	62
Figure 6.9 Courbes de conductivité des ciments avec CKD ( $\%Na_2O_{eq}$ ). $E/C=2.0$ . 0,8% PNS..	63

Figure 6.10	Influence du type de sulfate alcalin sur la conductivité des pâtes de ciment (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=2,0, 0,8% PNS. ....	64
Figure 6.11	Étalement des pâtes de ciment avec aphtitalite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,50. ....	67
Figure 6.12	Étalement des pâtes de ciment avec aphtitalite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	67
Figure 6.13	Étalement des pâtes de ciment avec arcanite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,50. ....	68
Figure 6.14	Étalement des pâtes de ciment avec arcanite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,8% PNS....	68
Figure 6.15	Étalement des pâtes de ciment avec langbeinite de calcium (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,50. ....	69
Figure 6.16	Étalement des pâtes de ciment avec langbeinite de calcium (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	69
Figure 6.17	Étalement des pâtes de ciment avec poussière de cimenterie CKD (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,50. ....	70
Figure 6.18	Étalement des pâtes de ciment avec poussière de cimenterie CKD (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	70
Figure 6.19a	Influence du type de sulfate alcalin (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ) sur l'étalement des pâtes de ciment. E/C=0,50. ....	73
Figure 6.19b	Influence du type de sulfate alcalin (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ) sur l'étalement des pâtes de ciment. E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	73
Figure 6.20	Pertes d'étalement après 120 minutes des pâtes de ciment en fonction de la teneur en alcalis (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ) provenant du sulfate alcalin. E/C=0,50. ....	74
Figure 6.21	Pertes d'étalement après 120 minutes des pâtes de ciment en fonction de la teneur en alcalis (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ) provenant du sulfate alcalin. E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	74
Figure 6.22	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec aphtitalite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,485. ....	78
Figure 6.23	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec aphtitalite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,4% PNS. ....	78
Figure 6.24	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec arcanite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,485. ....	79
Figure 6.25	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec arcanite (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,4% PNS. ....	79
Figure 6.26	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec langbeinite de calcium (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,485. ....	80
Figure 6.27	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec langbeinite de calcium (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,4% PNS. ....	80
Figure 6.28	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec poussière de cimenterie (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,485. ....	81
Figure 6.29	Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec poussière de cimenterie (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ). E/C=0,35, 0,4% PNS. ....	81
Figure 7.1	Étalement après 30 minutes des ciments en fonction de la teneur totale en alcalis équivalent (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ) et du type de sulfate alcalin. E/C=0,35, 0,8% PNS. ....	85

## LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 2.1 Taux de dissolution et solubilité des sulfates alcalins [Jolicoeur et coll.. 1992].	6
Tableau 3.1 Composition des ciments broyés.	17
Tableau 3.2 Teneurs en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ et $\text{SO}_3$ des ciments étudiés.	18
Tableau 4.1 Composition chimique du clinker.	26
Tableau 4.2 Comparaison des proportions massiques des phases principales du clinker.	31
Tableau 4.3 Phases présentes dans le clinker après traitement à l'acide salicylique (détectées par diffraction des rayons X).	35
Tableau 4.5 Composition chimique (%) de la poussière de cimenterie (CKD).	44
Tableau 4.8 Caractéristiques du superplastifiant (PNS).	46
Tableau 5.1 Proportions des mélanges de mortier pour résistances à la compression.	52
Tableau 7.1 Efficacité du sulfate alcalin à augmenter l'étalement ( $E/C=0,35$ , 0,8% PNS).	84

## 1. INTRODUCTION

Même s'il est utilisé depuis plus de cent ans, le ciment de type Portland demeure un matériau qui n'a pas révélé tous ses secrets. Parmi les facteurs qui influencent le comportement de ciments et des bétons, on retrouve entre autres les alcalis. L'apparition des problèmes liés aux réactions entre les alcalis et les granulats ont demandé un contrôle accru des teneurs en alcalis des ciments. La présence d'alcalis dans le ciment Portland a également fait apparaître des problèmes importants de perte d'affaissement et de perte de résistance. L'utilisation de béton avec un rapport eau/ciment de plus en plus faible, grâce aux réducteurs d'eau superplastifiants, exige des bétons performants.

Les travaux de recherche de cette maîtrise ont porté sur l'influence de faibles teneurs en sulfates alcalins (moins de 0.7%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) sur la fluidité, l'hydratation et les résistances à la compression de pâtes de ciment de rapports eau/ciment faibles et élevés.

Ce mémoire contient d'abord une revue de la littérature traitant de travaux de recherche sur l'influence des sulfates alcalins dans le ciment. Par la suite, on décrit le programme expérimental suivi de la caractérisation des matériaux utilisés. Les descriptions des procédures d'essais précèdent la présentation des résultats expérimentaux obtenus. Finalement, les résultats sont discutés puis analysés.

## **2. REVUE DE LITTÉRATURE**

On résume dans ce chapitre les connaissances sur les propriétés des sulfates alcalins et des superplastifiants mais surtout leur influence sur les pâtes de ciment, après avoir fait un bref rappel de la théorie d'hydratation du ciment et le rôle des sulfates dans le contrôle de la prise.

### **2.1 Hydratation du ciment et contrôle de la prise**

Le ciment se compose de quatre phases principales: le silicate tricalcique ( $C_3S$ ), le silicate bicalcique ( $C_2S$ ), l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et le ferro-aluminate tétracalcique ( $C_4AF$ ). Le ciment peut également contenir plusieurs phases et éléments mineurs, comme les alcalis. Sous leur forme impure, le  $C_3S$  et le  $C_2S$  sont appelés respectivement alite et bélite. Le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  forment la matrice interstitielle.

La prise du ciment est causée par la réaction instantanée de la phase  $C_3A$  avec l'eau du mélange. Afin de réguler la prise du ciment, on ajoute lors du broyage du clinker des sulfates de calcium, principalement sous forme de gypse. Les sulfates de calcium apportent des ions  $SO_4^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  lors de l'hydratation du ciment. Ceux-ci réagissent avec le  $C_3A$  pour permettre la formation d'un produit intermédiaire d'hydratation appelé ettringite AFt ( $C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). La rapidité des ions  $SO_4^{2-}$  à entrer en solution est déterminante pour le contrôle de l'hydratation et le maintien de la fluidité et de la maniabilité des bétons. La formation de l'ettringite autour des

grains de ciment dans l'eau ralentit l'hydratation et la prise du ciment. Une fois les sulfates consommés, l'hydratation du  $C_3A$  s'accélère pour former le monosulfate (Afm:  $C_3A.CaSO_4.12H_2O$ ) et les aluminates de calcium hydraté ( $C_4AH_{13}$ ) ce qui permet à l'hydratation du ciment de reprendre.

La quantité d'eau dans le mélange, déterminée par le rapport eau/ciment, influence de façon importante le comportement des mélanges de ciment. Ainsi, à bas rapport eau/ciment, le contrôle de la rhéologie est critique à cause de la faible quantité d'eau disponible pour fluidifier le mélange.

## **2.2 Sulfates alcalins**

Le ciment Portland contient de nombreuses phases et éléments qui réagissent au contact de l'eau et influencent les propriétés du béton. Présents dans les matières premières, les alcalis sont parmi les éléments qui sont introduits lors de la fabrication du ciment. Sous forme de sulfates, qu'on appelle sulfates alcalins, les alcalis influencent l'hydratation du ciment et modifient certaines de ces propriétés.

Les mécanismes de formation des sulfates alcalins étaient déjà connus à la fin des années '70 [Jawed et Skalny, 1977]. Les sulfates alcalins se forment à partir du soufre et des alcalis introduits lors de la fabrication du ciment. Même s'ils peuvent aussi provenir des cendres du charbon utilisé comme combustible, le soufre et les alcalis ( $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ ) proviennent



principalement des roches utilisés comme matières premières pour la fabrication du ciment Portland. Lors de la cuisson des matières premières afin d'obtenir le clinker qui constitue la base du ciment, le soufre est oxydé dans le four pour former l'oxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ ). La majorité du soufre dans le four se retrouve dans le clinker, le reste disparaissant en gaz et poussières. En même temps, environ la moitié des alcalis présents dans ces matières premières sont volatilisés dans le four à des températures entre 800 et 1000°C. Ces alcalis se condensent ensuite dans les parties plus froides du four et réagissent avec l'oxyde de soufre pour former les sulfates alcalins.

Le rapport de la teneur totale en soufre du clinker sur la teneur totale en alcalis, appelé degré de sulfatation, donne une indication sur la susceptibilité des sulfates alcalins à se former:

$$\text{Degré de sulfatation (DS)} = \text{SO}_3(\%) / \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}(\%) \quad (2-1)$$

Le cheminement complexe menant à la formation des sulfates alcalins est résumé, entre autres, par Miller et Tang (1996). Selon les teneurs en alcalis et en soufre, le temps ainsi que les températures pendant le processus de cuisson du clinker, la composition des sulfates alcalins sera simple ou double. Le potassium et le soufre ayant une très grande affinité, ils formeront rapidement des sulfates de potassium, connus sous le nom d'arcanite. Par la suite, selon la disponibilité, l'arcanite va se combiner avec le sodium pour former l'aphtitalite, un sulfate de sodium et de potassium. Les sulfates de potassium, ou arcanite, en surplus formeront du langbeinite de calcium en s'associant aux sulfates de calcium. Les principaux sulfates alcalins qu'on retrouve dans le ciment sont donc:

Aphthalite	Sulfate de potassium	$K_2SO_4$ :
Arcanite	Sulfate de sodium et potassium	$Na_2SO_4 \bullet 3K_2SO_4$ :
Langbeinite de calcium	Sulfate de calcium et potassium	$2CaSO_4 \bullet K_2SO_4$ .

Suite à la formation des sulfates alcalins, les alcalis et le soufre en trop sont essentiellement incorporés dans les phases silicates, aluminates et aluminoferrites du clinker. Les ions de sodium et de potassium non combinés sous forme de sulfates seront incorporés dans les phases silicates ou aluminates du clinker. Le sodium est en majorité introduit dans les lamelles de  $C_3A$  qu'il modifie en forme orthorhombique, moins réactive que la forme cubique. Le potassium et le soufre sont pour leur part introduits dans le  $C_2S$  et produiront du  $\alpha$ - $C_2S$ .

#### 2.2.1 Influence des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment

Selon le type, les sulfates alcalins pourront fournir des ions calcium ( $Ca^{2+}$ ) et sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) à la solution. L'influence de ces ions provenant des sulfates alcalins sur la rhéologie des pâtes de ciment n'est pas dépendant seulement de la teneur mais aussi de la solubilité et du taux de solubilisation du sulfate [Tang et Tresouthick, 1992]. La rapidité des ions  $SO_4^{2-}$  à entrer en solution est déterminante pour le contrôle de l'hydratation et le maintien de la fluidité et de la maniabilité des bétons. Ainsi, le taux de dissolution très élevé des sulfates alcalins, plus élevé que tout sulfate de calcium, permet aux sulfates alcalins de fournir et de maintenir un flux élevé de sulfate de calcium ( $CaSO_4$ ) à la solution pour retarder la prise du ciment.

TABLEAU 2.1 TAUX DE DISSOLUTION ET SOLUBILITÉ DES SULFATES ALCALINS [JOLICOEUR ET COLL.. 1992].

Type de sulfate		Taux de dissolution	Solubilité (mg/L)
Anhydrite	$\text{CaSO}_4$	lent	2.70
Gypse	$\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	moyen	2.08
Hémihydrate	$\text{CaSO}_4 \bullet \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	moyen-élevé	6.20 à 8.15
Aphthalite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \bullet 3\text{K}_2\text{SO}_4$	élevé	n/d
Arcanite	$\text{K}_2\text{SO}_4$	élevé	n/d
Langbeinite de calcium	$2\text{CaSO}_4 \bullet \text{K}_2\text{SO}_4$	élevé	n/d

Cependant, la formation de l'ettringite, nécessaire au contrôle de la prise, pourrait être retardée ou accélérée dépendant de la teneur en sulfates alcalins dans le ciment [Ramachandran, 1992].

Les alcalis contenus dans les sulfates alcalins sont reconnus pour activer l'hydratation du ciment. De plus, à cause de l'effet accélérant des alcalis sur l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$ , il a été démontré que les ciments contenant une teneur élevée en alcalis (plus de 1%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) nécessitent une teneur plus élevée en gypse [Tang, 1992]. Les alcalis accélèrent l'hydratation des phases silicate à jeune âge mais semble ralentir leur hydratation à plus long terme. Ce phénomène est habituellement confirmé par des résultats de résistances à la compression plus élevés à jeun âge. Des essais de calorimétrie ont montré que les ciments additionnés de gypse seulement possédaient le pic de  $\text{C}_3\text{S}$  vers 9-10 heures alors que les ciments sulfatés avec aphthalite ou langbeinite de calcium présentaient le même pic après 8 heures seulement [Tang et Tresouthick, 1992, et Tang, 1992].

Parmi les sulfates alcalins, le langbeinite de calcium fournit un taux élevé de sulfates de calcium à la solution, plus élevé que le gypse. Mais ces sulfates alcalins sont incapables de maintenir un flux de  $\text{CaSO}_4$  sur une longue période et sont donc moins efficaces à plus long terme. Dans le cas de l'aphtitalite, alors que les ions sulfates réagissent avec les aluminates, les alcalis sont également relâchés dans la solution, supprimant les ions calcium et favorisant plus de  $\text{C}_3\text{A}$  à s'hydrater. Dans ce cas, même le silicate tricalcique ( $\text{C}_3\text{S}$ ) et la chaux contenue dans le ciment ( $\text{CaO}$ ) semblent insuffisants à fournir le calcium nécessaire au contrôle de l'hydratation. Par l'addition à la solution de composés de calcium, Tang (1992) a montré ce phénomène de déficience en calcium, causé probablement par le relâchement continu d'ions alcalins dans la solution et la consommation des sulfates alcalins par l'hydratation des aluminates.

### **2.3 Superplastifiant**

L'addition d'un réducteur d'eau superplastifiant au béton contribue à améliorer ses propriétés rhéologiques, principalement sa fluidité. Parce qu'ils sont des produits de synthèse, les superplastifiants permettent une réduction importante (10 à 30%) de l'eau du mélange et ainsi du rapport eau/ciment (jusqu'à 0,25) sans entraîner d'effets secondaires majeurs. Ils sont habituellement classés selon l'une des quatre catégories suivantes: polymères de naphthalène sulfonate (PNS), polymères de mélamine sulfonate (PMS), lignosulfonates modifiés (LS) et les autres. On a utilisé le superplastifiant à base de naphthalène (PNS) dans les travaux de recherche de cette maîtrise.

Le superplastifiant à base de naphthalène (PNS) est constitué de polymères organiques anioniques possédant des groupes sulfonates à intervalles réguliers. Lors de sa fabrication, des réactions de sulfonation, de condensation et de neutralisation se produisent à des températures et des pressions déterminées pour conduire à la formation du polymère à partir des produits de base suivants: naphthalène, formaldéhyde, acide sulfurique et hydroxyde de sodium ou de calcium. Ces polymères ainsi formés sont solubles dans l'eau et ont une faible activité de surface.

### 2.3.1 Mécanismes d'action

Le superplastifiant agit sur les grains de ciment en suspension dans l'eau. La réduction de la viscosité d'un mélange de ciment à l'aide d'un superplastifiant se fait grâce à l'adsorption des molécules de l'adjuvant sur les particules de ciment et les produits d'hydratation.

Les grains de ciment, portant des charges négatives et positives à leur surface, tendent à s'agglomérer. Cette agglomération des particules emprisonne de l'eau et augmente la viscosité du mélange. Cependant, cette agglomération peut être stabilisée par la présence d'électrolytes dans la solution comme les alcalis [Jolicoeur et coll., 1994].

L'adsorption du superplastifiant sur les grains de ciment procure un effet de répulsion électrostatique. Les molécules, absorbées à la surface des grains de ciment neutralisent les charges de surface des particules de ciment et donnent la même charge à chaque grain [Jolicoeur

et coll., 1994, Uchikawa et coll., 1992]. La dispersion des grains libère l'eau emprisonnée entre les grains floculés qui peut maintenant participer à fluidifier le mélange.

Lorsque les particules sont très près les unes des autres, comme dans les bétons avec faible rapport eau/ciment et de densité élevée, les molécules de superplastifiant adsorbées procurent un effet supplémentaire de fluidité par répulsion due à l'encombrement stérique. L'encombrement des polymères entre les grains force ceux-ci à se disperser [Jolicoeur et coll., 1994] entraînant une diminution de la viscosité du mélange.

Il est à noter que le dosage nécessaire pour obtenir un affaissement déterminé dépend de plusieurs facteurs dont le type de superplastifiant et le type de ciment. Par contre, le dosage est limité par ce qu'on appelle le point de saturation au-delà duquel l'ajout additionnel de superplastifiant n'augmente plus la fluidité.

### 2.3.2 Influence du superplastifiant sur l'hydratation du ciment

Il a été démontré que le superplastifiant utilisé avec de bas rapports eau/ciment interagit avec les phases  $C_3A$  et  $C_3S$ , les sulfates et les alcalis [Tagnit-Hamou et Aïtcin, 1993]. Les molécules du superplastifiant se lient aux sites réactifs de surface comme le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  et entravent les réactions d'hydratation. Selon Jolicoeur et coll. (1994), il semble même y avoir compétition entre les groupes  $SO_3^-$  du polymère PNS et les ions  $SO_4^{2-}$  pour les sites réactifs du  $C_3A$ . L'adsorption se produit d'abord préférentiellement par le  $C_3A$  et ses produits d'hydratation.

puis s'arrête pour reprendre quelques heures plus tard alors que c'est l'hydratation du  $C_3S$  qui adsorbe à son tour les molécules de superplastifiant.

On observe une diminution du dégagement de chaleur et un certain retardement lors de l'hydratation du ciment en présence de superplastifiant. Ce phénomène semble dû principalement aux réactions du superplastifiant avec les phases  $C_3A$  et  $C_4AF$  [Jolicoeur et coll. 1994, Ramachandran, 1992]. Il est également entendu que le superplastifiant retarde la conversion de l'ettringite en monosulfate, qui correspond avec le début de la prise. Enfin, il a été constaté que le superplastifiant affecte la solubilité des sulfates et réduit la vitesse de passage en solution des ions  $SO_4^{2-}$  [Paillère et coll., 1984, Ranc, 1990].

#### **2.4 Influence des sulfates alcalins et du superplastifiant sur la fluidité**

Tagnit-Hamou et Bouraoui (1997) ont noté que l'étalement des pâtes de ciment est affecté négativement par la présence d'arcanite ou d'aphtitalite mais amélioré par le langbeinite de calcium. Les ciments contenant de l'aphtitalite (1.13 à 3.37 %  $Na_2O_{eq}$ ) ont une mauvaise fluidité lorsque le rapport eau/ciment est de 0.50 et ont aucun étalement pour un rapport de 0.30, même avec l'addition de 0.8% en superplastifiant. À l'opposé, le ciment contenant du langbeinite de calcium (3.48%  $Na_2O_{eq}$ ) présente une bonne rhéologie, particulièrement à rapport eau/ciment de 0.30. Selon les auteurs, ce comportement s'explique par l'apport rapide d'ions  $SO_4^{2-}$  mais aussi d'ions  $Ca^{2+}$  à la solution qui peuvent participer au contrôle de la rhéologie, principalement dans le cas du langbéinite de calcium. Cependant, même lorsque le sulfate alcalin est mélangé avec le

gypse ou hémihydrate. le comportement rhéologique se détériore avec le temps peu importe le type de sulfates alcalins.

D'autres travaux [Samet et Sarkar, 1997] ont montré qu'un ciment riche en sulfates alcalins, sous forme d'arcanite ou d'aphtitalite, ne montrait pas d'amélioration de sa rhéologie lorsque le rapport eau/ciment est élevé (0.50) et sans ajout de superplastifiant.

Du côté du rôle du superplastifiant, il a été trouvé par Jolicoeur et coll. (1992) que l'ajout de 1% de superplastifiant avait peu d'effet sur les taux de solubilisation des différentes formes de sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ). Le superplastifiant semble avoir inhiber la recristallisation du gypse, permettant de conserver des teneurs élevées en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  pendant une période plus longue. De plus, les auteurs soutiennent que le superplastifiant va se lier avec le  $\text{C}_3\text{A}$  et compenser pour une déficience en  $\text{SO}_4^{2-}$  favorisant ainsi une meilleure fluidité.

L'affaissement d'un béton peut être maintenu pendant environ 60 à 90 minutes. Après cette période, on observe une perte rapide de l'affaissement. Cette perte d'affaissement serait accélérée par l'addition d'un superplastifiant ou la présence d'alcalis. Il semble aussi que la perte d'affaissement soit liée à la floculation des particules et s'explique en partie par le fait que le superplastifiant accélère la réaction entre le  $\text{C}_3\text{A}$  et le gypse [Ramachandran (1992)].



## **2.5 Influence des sulfates alcalins et du superplastifiant sur les résistances à la compression**

Plusieurs études montrent l'influence des alcalis sur les résistances à la compression. Ainsi, Tang et Thresouthick (1992) ont trouvé que les alcalis amélioraient les résistances à court terme mais diminuaient celles à 28 jours. Leurs résultats démontrent aussi que les ciments à faible teneur en alcalis (0.3%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) développent de meilleures résistances à la compression à 28 jours que les ciments à haute teneur en alcalis (gypse et sulfate alcalin sous forme d'aphtitalite ou de langbeinite de calcium, 1 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ).

Tagnit-Hamou et Bouraoui (1997) indiquent dans leurs travaux que les ciments contenant du langbeinite de calcium présentent de bonnes résistances à court et long terme. Lorsque les sulfates alcalins sont mélangés avec les sulfates de calcium, le ciment contenant du langbeinite de calcium présente les meilleurs résistances pour un rapport eau/ciment de 0.30.

D'autres recherches montrent que l'augmentation de la teneur en sulfates alcalins n'augmente pas nécessairement la résistance à la compression [Tagnit-Hamou et Sarkar, 1990]. Les ciments contenant une teneur élevée en sulfates alcalins ont présentés les plus faibles résistances à 1 et 28 jours comparativement aux ciments à basse et moyenne teneurs en alcalis.

De leur côté, Mor et Mehta (1984) ont montré que les résistances à la compression de bétons contenant un superplastifiant dépasse de 5 à 10 % la résistance du béton de référence sans adjuvant. De même, Ramachandran (1992) montre que les résistances à la compression à 1, 7 et

28 jours d'un béton avec superplastifiant sont égales ou supérieures à la résistance d'un béton de référence sans superplastifiant.

## **2.6 Interaction sulfates alcalins et superplastifiant**

En plus d'affecter l'hydratation du ciment, les sulfates alcalins et le superplastifiant interagissent ensemble. Il semble que les sulfates alcalins influencent l'adsorption du superplastifiant sur les grains de ciment et le superplastifiant influence la mise en solution des sulfates. La présence des sulfates alcalins diminue donc l'adsorption du superplastifiant sur le  $C_3A$  et  $C_4AF$  et permet ainsi une plus grande adsorption sur les phases  $C_3S$  et  $C_2S$  [Nawa et coll., 1989]. Cela produit un effet positif de réduction de la viscosité de la pâte de ciment. Dans le cas des ciments contenant des teneurs moyennes et élevées en sulfates alcalins, la viscosité a diminué de façon significative en fonction de la concentration en superplastifiant et le type de sulfates utilisés. La teneur en sulfates alcalins diminue la quantité de superplastifiant adsorbée sur le ciment. Dans les ciments contenant peu de sulfates alcalins, l'addition de moins de 1,2% de superplastifiant PNS produit peu d'effet sur la viscosité de la pâte. Avec l'ajout de plus de 1,2 % PNS, la viscosité diminue avec l'augmentation de la teneur en sulfates alcalins.

Les auteurs suggèrent que les ions  $SO_4^{2-}$  atténuent l'adsorption du PNS sur le  $C_3A$ , ce qui explique l'augmentation de la quantité de superplastifiant adsorbée sur un ciment à basse teneur en sulfates alcalins. Pour un même type de sulfates de calcium, l'effet retardant du PNS augmente avec l'augmentation de la teneur en sulfates alcalins, confirmant que la présence de sulfates

alcalins diminue l'adsorption de ce type de superplastifiant sur le  $C_3A$  et le  $C_4AF$ , ce qui permet une plus grande adsorption sur les phases silicates. Il existerait donc un optimum de la teneur en sulfates alcalins dans le ciment pour permettre une bonne fluidité de la pâte en présence de superplastifiant.

### 3. PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

L'objectif des travaux de recherche a été de déterminer l'influence du type et de la teneur de différents sulfates alcalins sur la rhéologie, l'hydratation et la résistance de pâte de ciment en présence de superplastifiant.

Les travaux de recherche ont été effectués sur des pâtes de ciment et des mortiers pour des rapports eau/ciment bas et élevé. Les essais de conductivités et de calorimétrie ont permis d'étudier l'influence sur l'hydratation de pâtes de ciment. Les essais de calorimétrie (0.8% PNS) et de conductivité (2.0% PNS) ont été réalisés seulement en présence de superplastifiant. L'influence des sulfates alcalins sur la rhéologie et la fluidité des pâtes de ciment a été effectuée à l'aide d'essais de mini-cône. Enfin, l'effet des sulfates alcalins sur les résistances à la compression a été étudié à partir de cubes de mortier. Les essais de mini-cône et de résistances à la compression ont été effectués à rapport eau/ciment faible (0.35) avec présence de superplastifiant et rapport eau/ciment élevé (0.485 ou 0.50) sans superplastifiant.

Dans ce chapitre, on décrit également la fabrication des ciments utilisés pour les travaux. Les procédures et les résultats pour ces essais sont présentés dans les chapitres suivants.

### *Fabrication des ciments*

Le broyage en laboratoire des ciments a permis de contrôler des paramètres importants tels que la finesse, la teneur totale en  $\text{SO}_3$  et la teneur et le type de sulfates alcalins des ciments. Ce procédé a permis d'obtenir des ciment contenant des sulfates alcalins cobroyés et une meilleure homogénéisation des sulfates alcalins. Tang et Tresouthick [Tang, 1992, Tang et Tresouthick, 1992] notaient à ce propos que le contrôle de l'hydratation des aluminates était plus efficace lorsque les sulfates étaient cobroyés permettant de fournir plus rapidement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Par contre, seulement les ciments de la plus haute teneur de chaque type de sulfate alcalin (HAR10, HCL10, HAP10, HCKD10) de même que le ciment de référence (HG) ont été broyés. Pour obtenir les autres ciments, de teneurs intermédiaires en sulfate alcalin, on a mélangé mécaniquement pendant plus de 3 heures le ciment broyé contenant le sulfate alcalin désiré avec le ciment de référence (sans sulfate alcalin) dans les proportions requises.

Donc, cinq (5) ciments ont été obtenus par broyage: trois (3) ciments contenant un type différent de sulfate alcalin, un (1) ciment avec une poussière de cimenterie et un (1) ciment de référence avec gypse seulement, sans sulfate alcalin. Dans chacun des cas, on a broyé 1% de sulfate alcalin (ou poussière de cimenterie) avec 20 kg de clinker, additionné de suffisamment de gypse pour amener la teneur en  $\text{SO}_3$  à 2,4%.

**TABEAU 3.1 – COMPOSITION DES CIMENTS BROYÉS.**

	Aphitalite HAP10	Arcanite HAR10	Langbeinite de calcium HCL10	Poussière de cimenterie HCKD10	Ciment de référence HG
Teneur ajoutée en sulfate alcalin (ou CKD) %	1%	1%	1%	1%	-
Masse ajoutée de sulfates alcalins (ou CKD) (g)	214.0	214.2	213.6	217.2	0
Masse de gypse (g)	1186	1202	1147	1504	1515
Masse de clinker (g)	20 000	20 000	20 000	20 000	20 000
Masse totale (g)	21 401	21 417	21 361	21 722	21 515
Teneur totale en alcalis (%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> )	0.57	0.72	0.40	0.23	0.20
Teneur totale en SO <sub>3</sub> %	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

Le broyage du clinker, des sulfates alcalins et du gypse s'est effectué dans un broyeur à boulets de laboratoire. La charge totale de boulets était de 125 kg et les dimensions des boulets variaient de 20 à 60 mm. La quantité de ciment broyée à chaque fois a été d'environ 25 kg.

Les ciments produits ont 0.7 % ou moins en alcalis équivalents (Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) et sont considérés comme faibles en alcalis. La teneur totale en SO<sub>3</sub> des ciments fabriqués a été fixée à 2.4%. La quantité de gypse a été ajoutée en conséquence lors du broyage. La finesse Blaine des ciments varient entre 360 et 385 m<sup>2</sup>/kg et ont été déterminées à l'aide de la perméabilité à l'air (Blaine) suivant la procédure décrite dans la norme ASTM C204.

Les ciments broyés ont été contrôlés à l'aide de la diffraction des rayons X pour s'assurer de la présence du sulfate alcalin, ou poussière, ajouté (fig. 3.1 à 3.5). On ne présente ici que les spectres de diffractions des rayons X des ciments après traitement à l'acide salicylique puisqu'ils nous permettent d'identifier la présence des sulfates alcalins et des sulfates de calcium.

TABLEAU 3.2 - TENEURS EN  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  ET  $\text{SO}_3$  DES CIMENTS ÉTUDIÉS.

	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ %			$\text{SO}_3$ %				Finesse Blaine $\text{m}^2/\text{kg}$
	Sulfate alcalin	Clinker	Total	Sulfate alcalin	Gypse	Clinker	Total	
HG	-	0,20	0,20	-	2,27	0,14	2,41	385
HAP10	0,37	0,20	0,57	0,48	1,79	0,14	2,41	360
HAP05	0,19	0,20	0,38	0,24	2,03	0,14	2,41	
HAP04	0,15	0,20	0,35	0,19	2,08	0,14	2,41	
HAP03	0,11	0,20	0,31	0,15	2,13	0,14	2,42	
HAP02	0,08	0,20	0,28	0,10	2,17	0,14	2,41	
HAP01	0,04	0,20	0,24	0,05	2,22	0,14	2,41	
HAR10	0,52	0,20	0,72	0,46	1,81	0,14	2,41	365
HAR05	0,26	0,20	0,46	0,23	2,04	0,14	2,41	
HAR04	0,21	0,20	0,41	0,18	2,09	0,14	2,41	
HAR03	0,16	0,20	0,36	0,14	2,13	0,14	2,41	
HAR02	0,11	0,20	0,31	0,09	2,18	0,14	2,41	
HAR01	0,05	0,20	0,25	0,05	2,23	0,14	2,42	
HCL10	0,20	0,20	0,40	0,54	1,73	0,14	2,41	360
HCL05	0,10	0,20	0,30	0,27	2,00	0,14	2,41	
HCL04	0,08	0,20	0,28	0,22	2,06	0,14	2,42	
HCL03	0,06	0,20	0,26	0,16	2,11	0,14	2,41	
HCL02	0,04	0,20	0,24	0,11	2,16	0,14	2,41	
HCL01	0,02	0,20	0,22	0,05	2,22	0,14	2,41	
HCKD10	0,03	0,20	0,23	0,04	2,23	0,14	2,41	375
HCKD05	0,02	0,20	0,22	0,02	2,25	0,14	2,41	
HCKD04	0,01	0,20	0,21	0,02	2,25	0,14	2,41	
HCKD03	0,01	0,20	0,21	0,01	2,26	0,14	2,41	
HCKD02	0,00	0,20	0,20	0,01	2,26	0,14	2,41	
HCKD01	0,00	0,20	0,20	0,01	2,26	0,14	2,41	

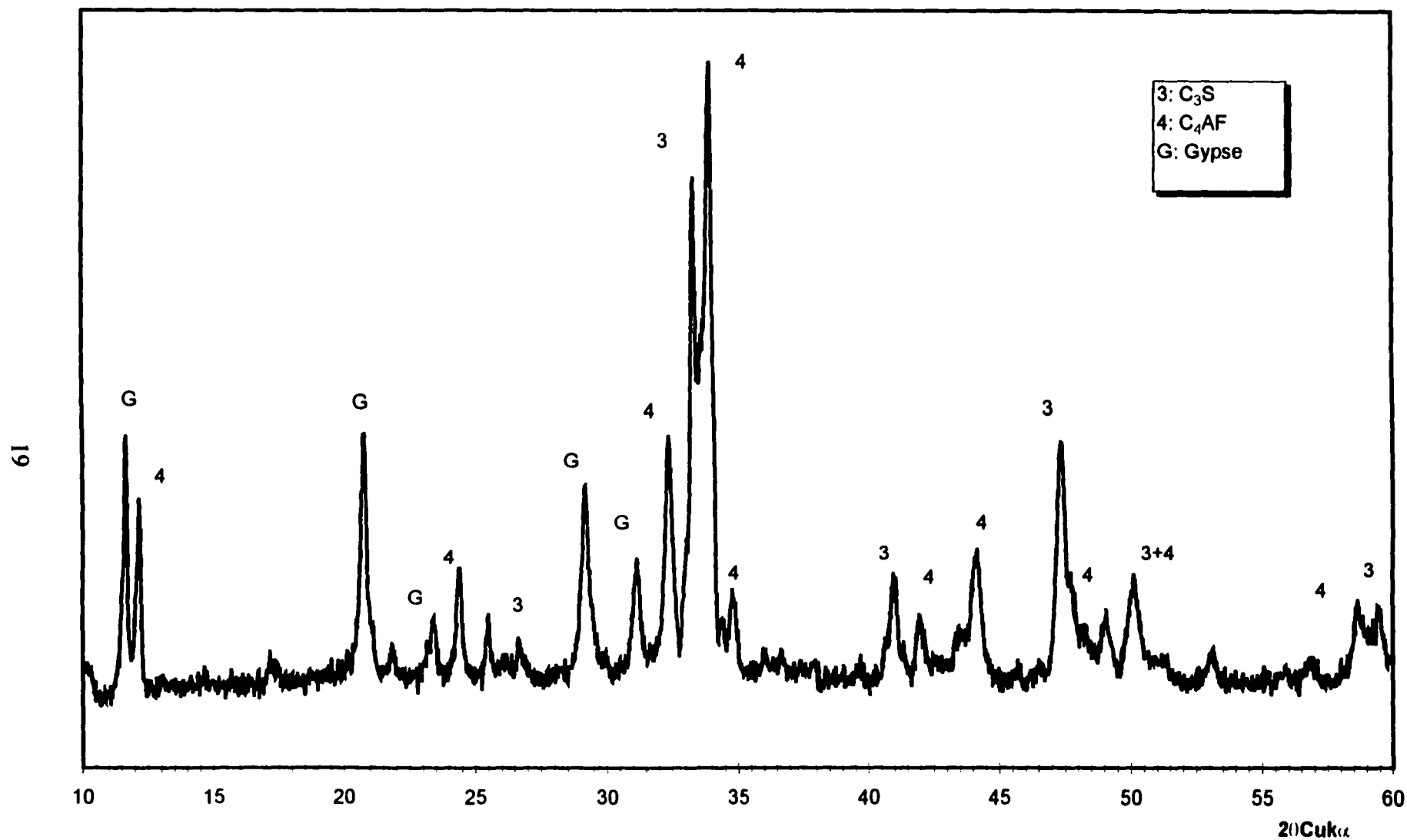


Figure 3.1 - Spectre de diffraction des rayons X du ciment de référence (HG) sans sulfate alcalin ajouté.  
 Traitement à l'acide salicylique.



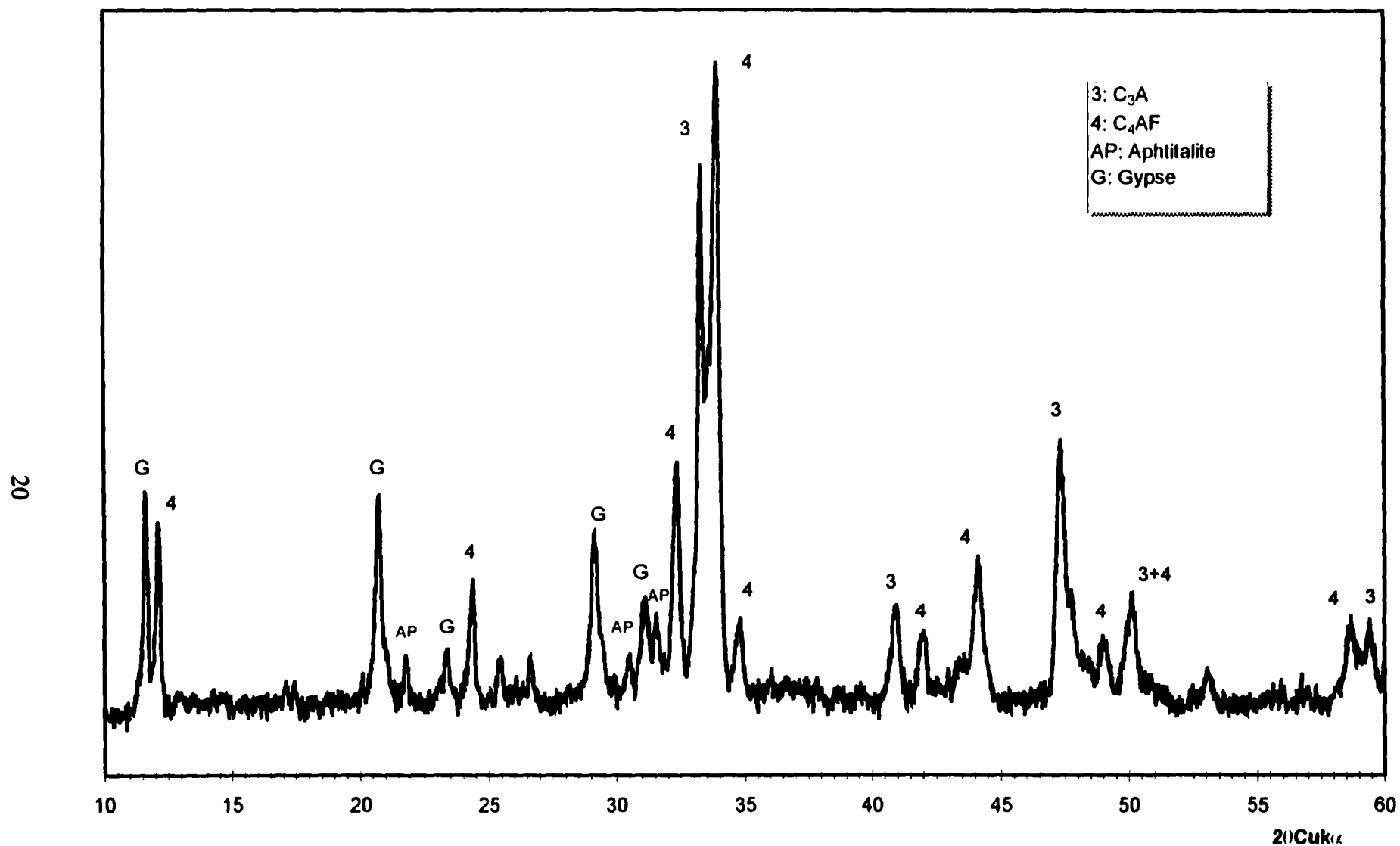


Figure 3.2 - Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec aphtitalite (HAP10). Traitement à l'acide salicylique.

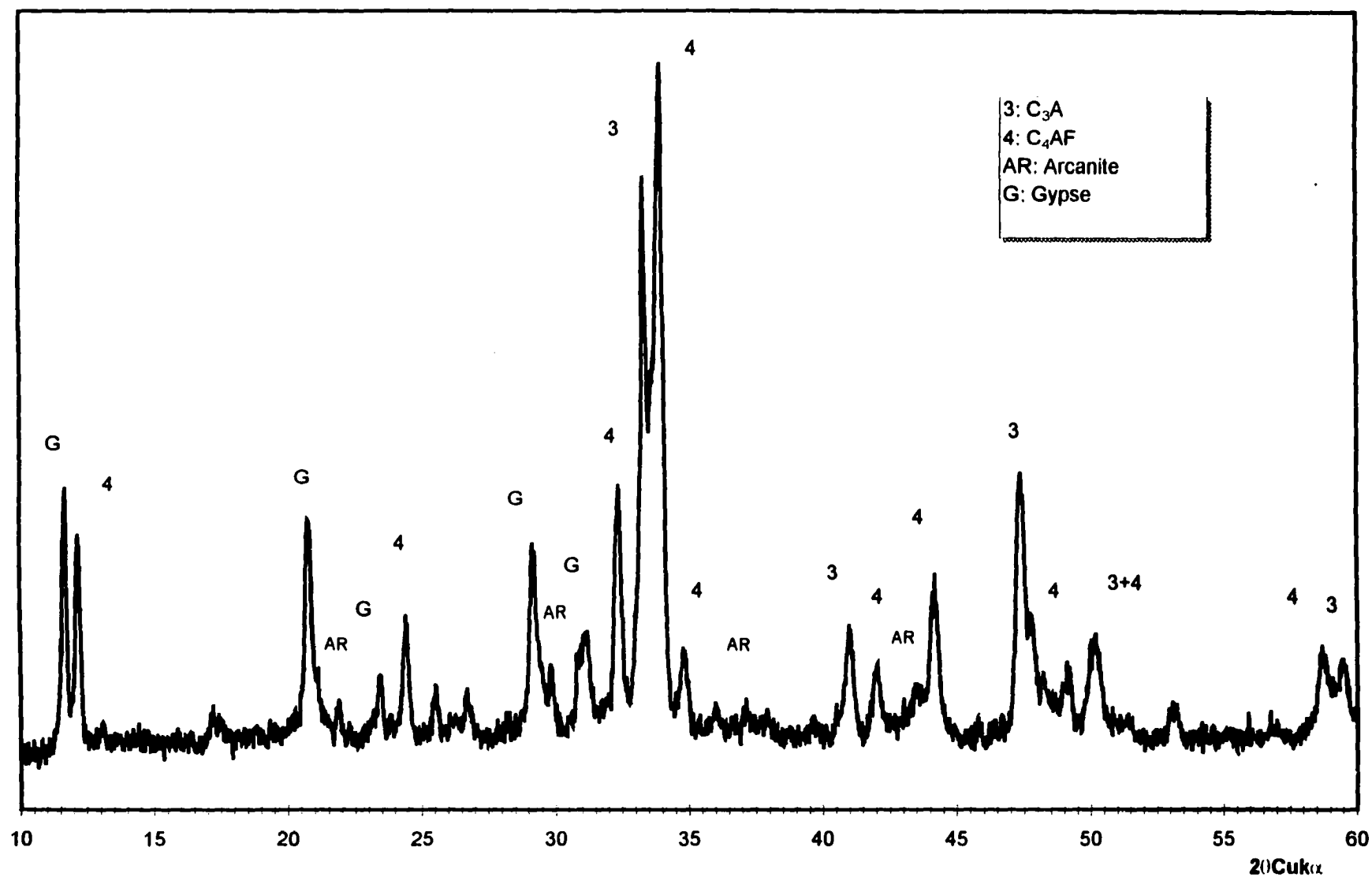


Figure 3.3 - Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec arcanite (HAR10). Traitement à l'acide salicylique.

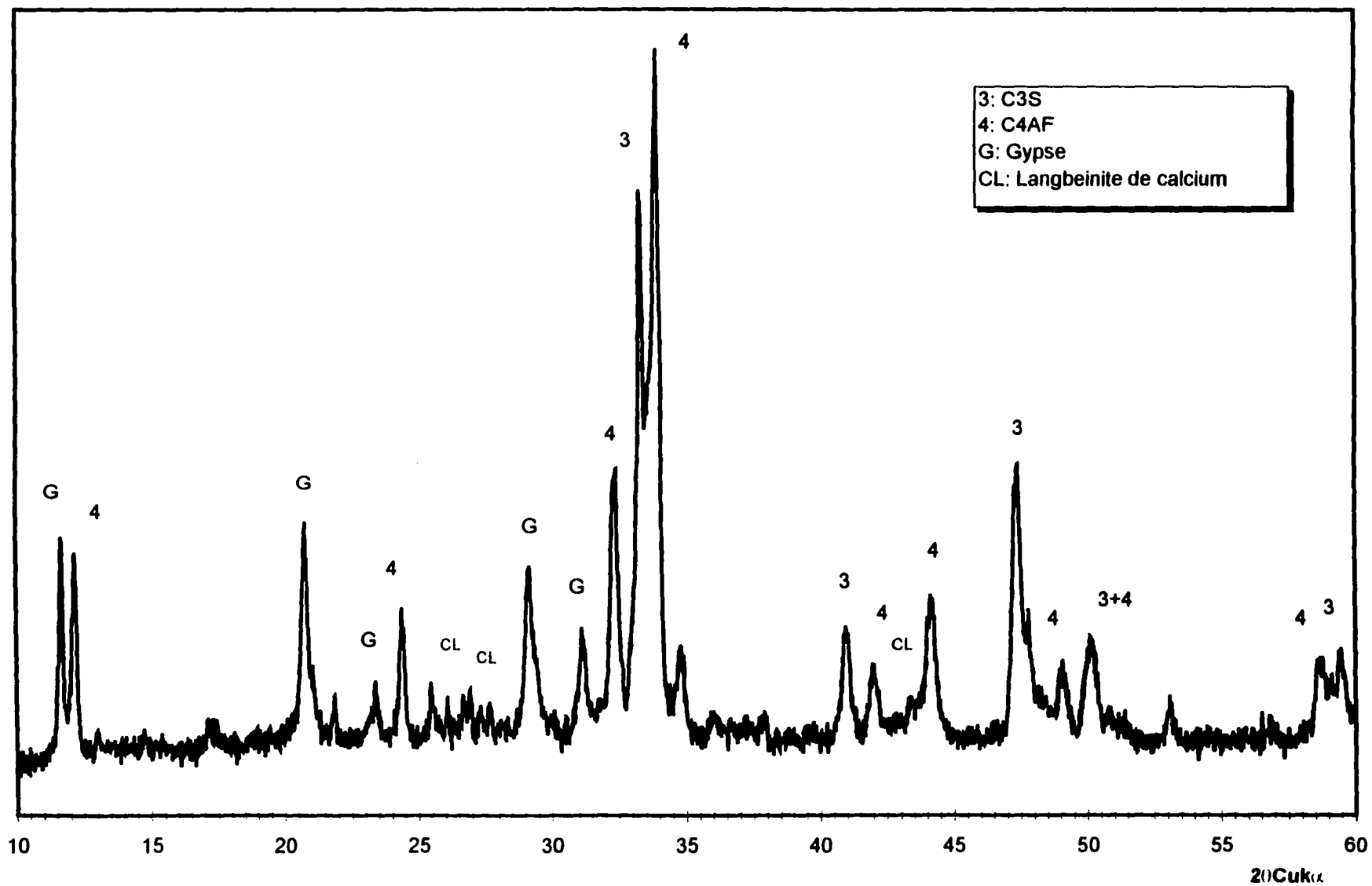


Figure 3.4 - Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec langbeinite de calcium (HCL10). Traitement à l'acide salicylique.

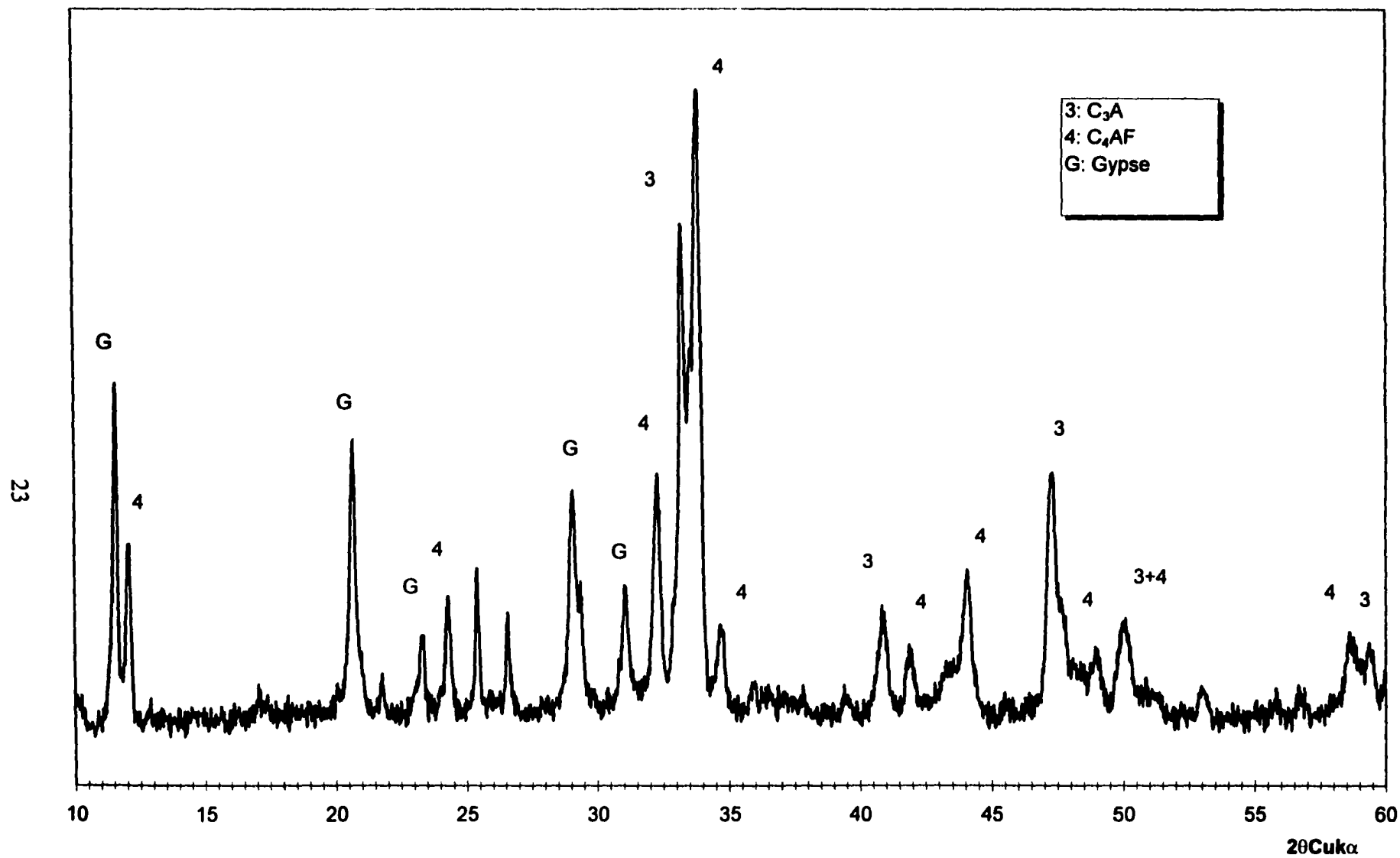


Figure 3.5 - Spectre de diffraction des rayons X du ciment avec poussière de cimenterie (HCKD10). Traitement à l'acide salicylique.

## **4. MATÉRIAUX**

La caractérisation des matériaux est une étape importante à réaliser puisqu'une bonne connaissance des matériaux utilisés permettra une meilleure analyse des résultats obtenus. Pour la fabrication des ciments, on a utilisé un clinker, des sulfates alcalins, une poussière de cimenterie et ainsi qu'un sulfate de calcium sous forme de gypse.

### **4.1 Clinker**

Tous les ciments ont été fabriqués à partir d'un même clinker afin d'éliminer un facteur supplémentaire de variation. Les échantillons de clinker proviennent d'un même baril, mélangé et échantillonné au hasard. La distribution granulométrique du clinker, représentée en pourcentage massique, a été déterminée par tamisage et a servi à fabriquer un échantillon concassé représentatif pour les différents essais de caractérisation du clinker.

#### **4.1.1 Analyse chimique**

L'analyse chimique du clinker, effectuée par un laboratoire indépendant, est présentée au tableau 4.2. Les proportions massiques des phases  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  sont calculées à partir des équations de Bogue tirées de la norme ASTM C150. Le degré de sulfatation (DS), le module de

saturation en chaux (LSF), le module aluminoferrique (MA) et le module silicique (MS) ont été calculés à l'aide des équations suivantes:

$$DS = SO_3 / (1,292 Na_2O + 0.85 K_2O) \quad (4-1)$$

$$LSF = CaO / (2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3) \quad (4-2)$$

$$MA = Al_2O_3 / Fe_2O_3 \quad (4-3)$$

$$MS = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad (4-4)$$

Comme le montre l'analyse chimique, le clinker est de type I selon les normes américaines (ou type 10 normes canadiennes) à basse teneur en alcalis, 0,21 %  $Na_2O_{eq}$ . Le degré de sulfatation (DS) est de 0,55 indiquant bien qu'une partie des alcalis dans le clinker se retrouve sous la forme de sulfates alcalins. La teneur équivalente totale en alcalis est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$Na_2O_{eq} = 1,252 Na_2O + 0.85 K_2O \quad (4-5)$$

La teneur en  $Na_2O_{eq}$  du clinker servira dans le calcul de la teneur en alcalis des ciments qui seront fabriqués.

Dans le tableau 4.1, on remarque que la teneur en alite, ou  $C_3S$ , du clinker est très élevée (83%). La proportion de  $C_3A$  est assez faible alors que celle de  $C_4AF$  est un peu élevée. Il est intéressant de remarquer que l'analyse chimique donne une teneur en  $C_2S$  de zéro. L'analyse quantitative au microscope optique, expliquée dans la section suivante, donne une valeur de 3% en

C<sub>2</sub>S qu'on considère plus réaliste. Ce résultat ne semble donc pas représenter la réalité et s'explique par l'utilisation de différentes hypothèses dans le calcul des proportions par la méthode de Bogue.

Tableau 4.1 - Composition chimique du clinker.

Élément	Proportion massique %		
SiO <sub>2</sub>	20,69 %	DS	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,85 %	LSF	1,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,68 %	MA	1,32
CaO	68,33 %	MS	2,43
MgO	1,28 %	C <sub>3</sub> S	83 %
SO <sub>3</sub>	0,15 %	C <sub>2</sub> S	0 %
K <sub>2</sub> O	0,17 %	C <sub>3</sub> A	7 %
Na <sub>2</sub> O	0,10 %	C <sub>4</sub> AF	11 %
Alcalis tot.	0,21 %	C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S	83 %
TiO <sub>2</sub>	0,29 %	C <sub>3</sub> A + C <sub>4</sub> AF	18 %
CaO libre	N/D	C <sub>3</sub> S / C <sub>2</sub> S	N/D
Perte au feu (LOI)	0,64	C <sub>3</sub> A / C <sub>4</sub> AF	0,6

#### 4.1.2 Microscopie optique

##### *Analyse qualitative*

L'observation qualitative au microscope optique a porté sur des nodules des trois fractions granulométriques les plus importantes du clinker de même que sur un échantillon de clinker concassé représentatif qui a aussi servi à l'analyse quantitative (voir ci-après). Les observations ont été effectuées sur des échantillons à surfaces polies. L'interprétation des observations au microscope optique est décrite par Campbell (1986).

Les figures 4.1 à 4.4 montrent différentes caractéristiques du clinker utilisé. Tous les échantillons ont subi un traitement chimique à l'acide succinique pour permettre la différenciation des phases principales du clinker.

On observe que les nodules de clinker ont en général une porosité faible, peu ou pas interconnectée au centre du nodule et interconnectée près de la surface du nodule. La dimension des pores varie de petit à grand (5 à 150  $\mu\text{m}$ ). On observe aussi une microfissuration importante de certains nodules, liée au mode de refroidissement du clinker. La porosité du clinker peut faciliter le broyage du ciment.

Les cristaux d'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) sont de formes variées mais peu allongées ayant des arêtes généralement bien définies (fig. 4.1). L'alite est relativement petite avec des cristaux d'environ 60  $\mu\text{m}$ . Les cristaux d'alite possèdent une microfissuration importante. On observe régulièrement de la bélite secondaire sur les pourtours de l'alite, produite lors de la retransformation du  $\text{C}_3\text{S}$  en  $\text{C}_2\text{S}$  pendant le refroidissement du clinker.

Contrairement aux résultats de composition chimique obtenus par les équations de Bogue qui indiquaient l'absence de bélite dans le clinker (voir précédemment), on a donc pu constater que le clinker contenait de la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ) même en faible quantité. On retrouve la bélite sous forme de bélite secondaire, principalement, ou en nid (fig. 4.2 et 4.3).



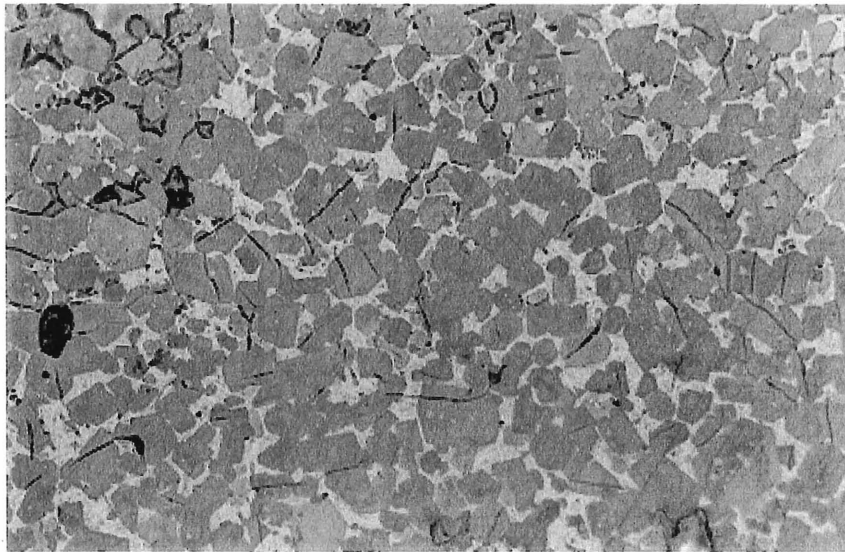


Figure 4.1 – Vue générale du clinker. Grossissement 100x. Traitement à l'acide succinique.

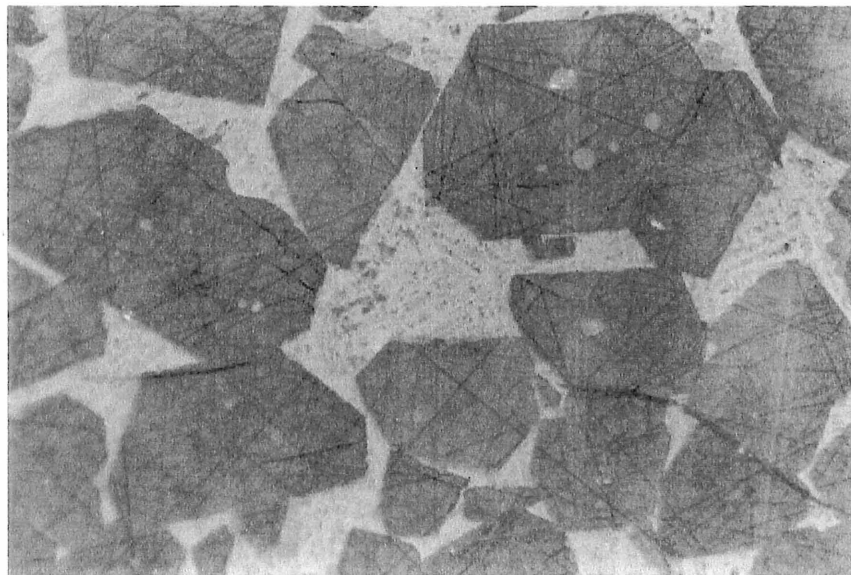


Figure 4.2 – Cristaux d'alite ( $C_3S$ ), bélite secondaire ( $C_2S$ ) et matrice interstitielle ( $C_4AF$ ,  $C_3A$ ). Grossissement 500x. Traitement à l'acide succinique.

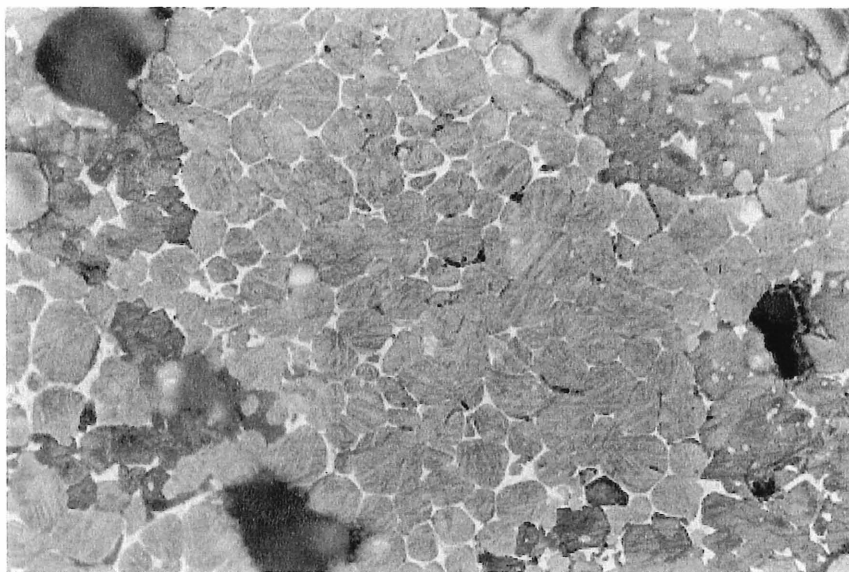


Figure 4.3 – Nid de cristaux de bélite ( $C_2S$ ). Grossissement 200x. Traitement à l'acide succinique.

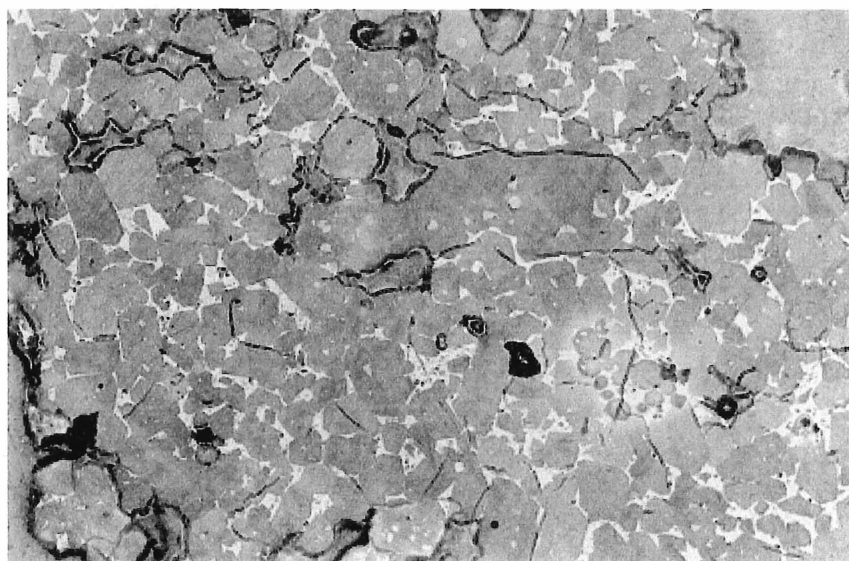


Figure 4.4 - Chaux libre ( $CaO_L$ ). Grossissement 100x. Traitement à l'acide succinique.

D'autre part, la matrice interstitielle apparaît bien développée. On constate une forme de cristallisation fine dans la matrice interstitielle (fig. 4.2). Cette cristallisation est caractéristique de la présence de  $C_3A$  cubique, forme la plus réactive. Cependant, les formes allongées de  $C_3A$  orthorhombique sont aussi présentes comme l'indique la diffraction des rayons X plus loin.

Enfin, on observe de la chaux libre dans le clinker (fig. 4.4). Cette chaux est typique de la chaux libre formée au moment de la formation de la bélite secondaire pendant le refroidissement. Aucun oxyde de magnésium, ou périclase, n'a été observé.

#### *Analyse quantitative*

En plus de l'analyse qualitative, on a effectué une analyse quantitative au microscope optique qui consiste à dénombrer les phases principales du clinker sur un échantillon représentatif. La technique utilisée est celle présentée par Marciano et coll. (1987).

L'échantillon représentatif du clinker a été obtenu par concassage du clinker puis tamisage à 0,6-2,5 mm. Les proportions des phases du clinker ont été déterminées à partir de quatre comptes de 1000 points chacun.

**TABLEAU 4.2 COMPARAISON DES PROPORTIONS MASSIQUES  
DES PHASES PRINCIPALES DU CLINKER.**

Phases	Équations de BOGUE. % (réf. Tableau 4.1)	Analyse quantitative, % (microscopie optique)
Alite ( $C_3S$ )	83	75
Bélite ( $C_2S$ )	0	3
$C_3A$	7	6
$C_4AF$	11	14
Chaux ( $CaO_L$ )	-	2
Périclase ( $MgO$ )	-	0
Porosité (% en volume)	-	13

Le clinker est riche en  $C_3S$  (alite). La bélite compose environ 3% des phases du clinker. La proportion de chaux libre, notée  $CaO_L$ , est de 2 %.

Donc, on constate, par l'observation au microscope optique que le clinker contient effectivement une certaine quantité de  $C_2S$  (bélite) d'environ 3% (Tableau 4.2).

#### 4.1.3 Microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) s'effectue sur des échantillons de clinker fraîchement fracturés et métallisés par un film d'or-palladium (Au-Pd).

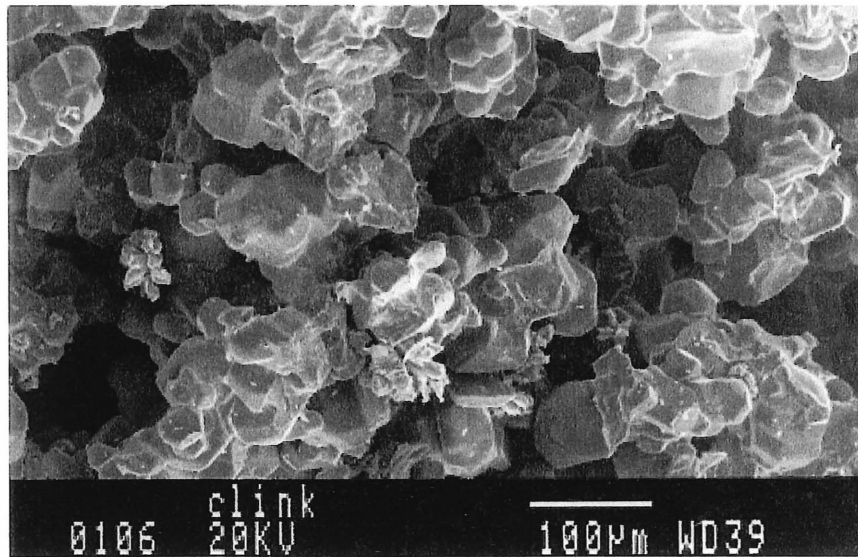


Figure 4.5 – Vue générale du clinker.

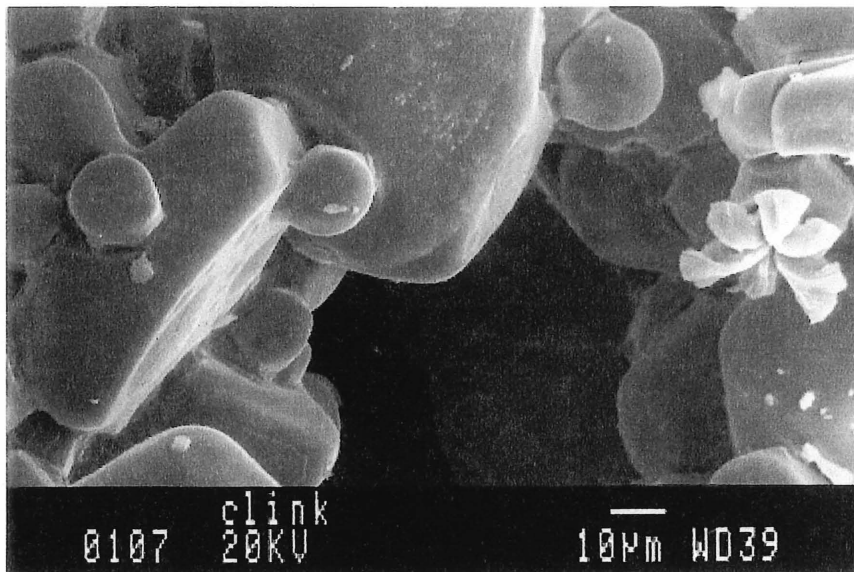


Figure 4.6 – Cristaux d'alite ( $C_3S$ ) et de bélite ( $C_2S$ ). Présence de chaux libre.

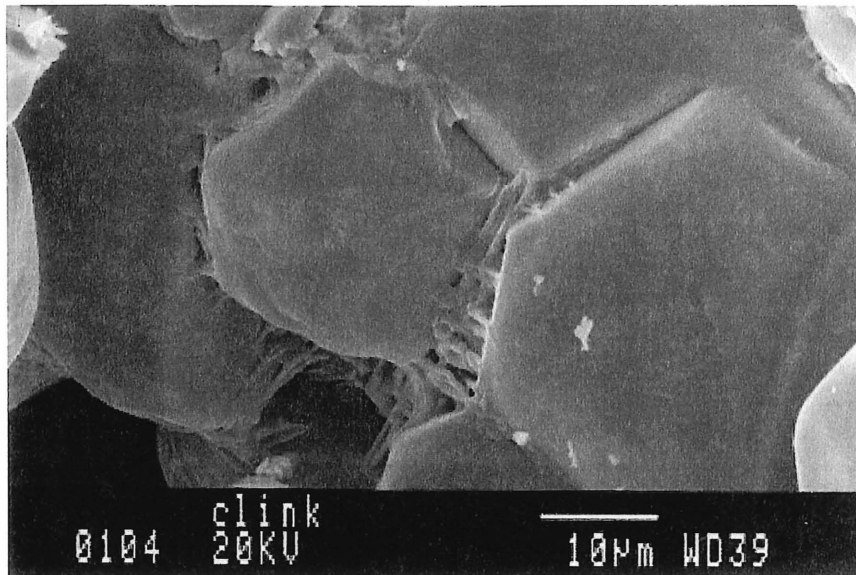


Figure 4.7 – Cristaux d'alite ( $C_2S$ ) et matrice interstitielle ( $C_4AF$ ,  $C_3A$ ).

Tel qu'observé au microscope optique, on remarque que le clinker contient beaucoup de cristaux d'alite ( $C_3S$ ) (fig. 4.5). On constate également la présence de bélite secondaire (attachée à la surface des cristaux d'alite) en faible quantité (fig. 4.6). La matrice interstitielle, contenant le  $C_3A$  et le  $C_4AF$ , est bien développée (fig. 4.7). On note finalement la présence de chaux libre en de rares endroits.

#### 4.1.4 Diffraction des rayons X

La caractérisation du clinker est complétée par l'analyse cristallographique par diffractométrie des rayons X (DRX) [Carles-Gibergues, 1995]. On a soumis un échantillon de poudre du clinker à caractériser à la radiation  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , avec une vitesse de balayage de 1 degré/minute entre les angles 5 et 60 degrés. Le spectre du matériau est obtenu grâce à un logiciel d'acquisition. L'identification des éléments présents dans le matériau s'effectue par l'analyse de l'emplacement des pics de réflexion sur le spectre obtenu en les comparant aux spectres contenus dans le JCPDS (Journal of Compounds Powder Diffraction Society). La figure 4.8 montre le spectre de diffraction des rayons X du clinker utilisé pour les travaux de recherche de cette maîtrise.

Pour mettre en évidence certaines phases difficilement détectable, il a été utile de traiter chimiquement l'échantillon de clinker avec l'un des deux traitements suivants : traitement à l'acide salicylique/méthanol et traitement au KOH/sucrose. Le premier traitement permet

dissoudre les silicates et la chaux libre tout en concentrant les phases aluminates et aluminoferrites. les sulfates, la calcite et autres constituants mineurs (fig. 4.9). L'autre traitement possible dissout toutes les phases à l'exception des silicates, de la chaux libre et du périclase (MgO) (fig. 4.10).

En analysant les spectres de diffraction des figures 4.8 à 4.10, on observe que les quatre phases principales du clinker sont bien présentes:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Comme les autres méthodes de caractérisation mentionnées précédemment, la diffraction des rayons X indique aussi la présence de  $C_2S$  (bélite). D'autre part, le  $C_3A$  semble se présenter en majorité sous la forme cubique mais on retrouve une certaine quantité sous la forme orthorhombique. Aussi, on ne détecte pas de sulfates alcalins avec la DRX indiquant leur faible quantité dans le clinker (fig. 4.9). Le tableau 4.3 résume les résultats de détection des différentes phases.

**TABLEAU 4.3 PHASES PRÉSENTES DANS LE CLINKER APRÈS TRAITEMENT À L'ACIDE SALICYLIQUE (DÉTECTÉES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X).**

Élément	Déecté	Non-déecté
<b><math>C_3S</math></b>	X	
<b><math>C_2S</math></b>	X	
<b><math>C_3A</math></b>	X	
<b><math>C_4AF</math></b>	X	
<b>Périclase MgO</b>		X
<b>CaO</b>		X
<b>Arcanite</b>		X
<b>Aphtitalite</b>		X
<b>Langbeinite de calcium</b>		X



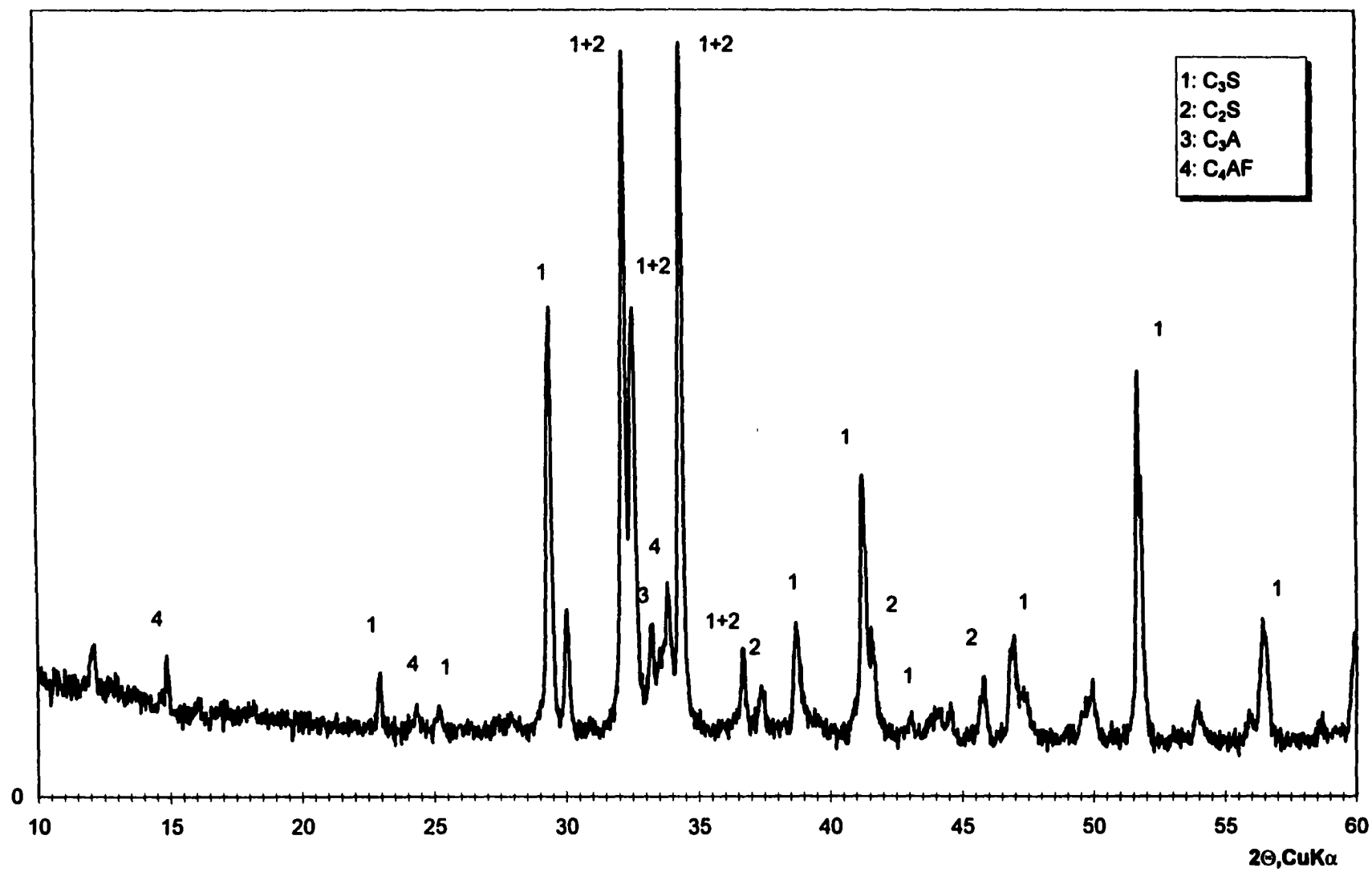


Figure 4.8 - Spectre de diffraction des rayons X du clinker.

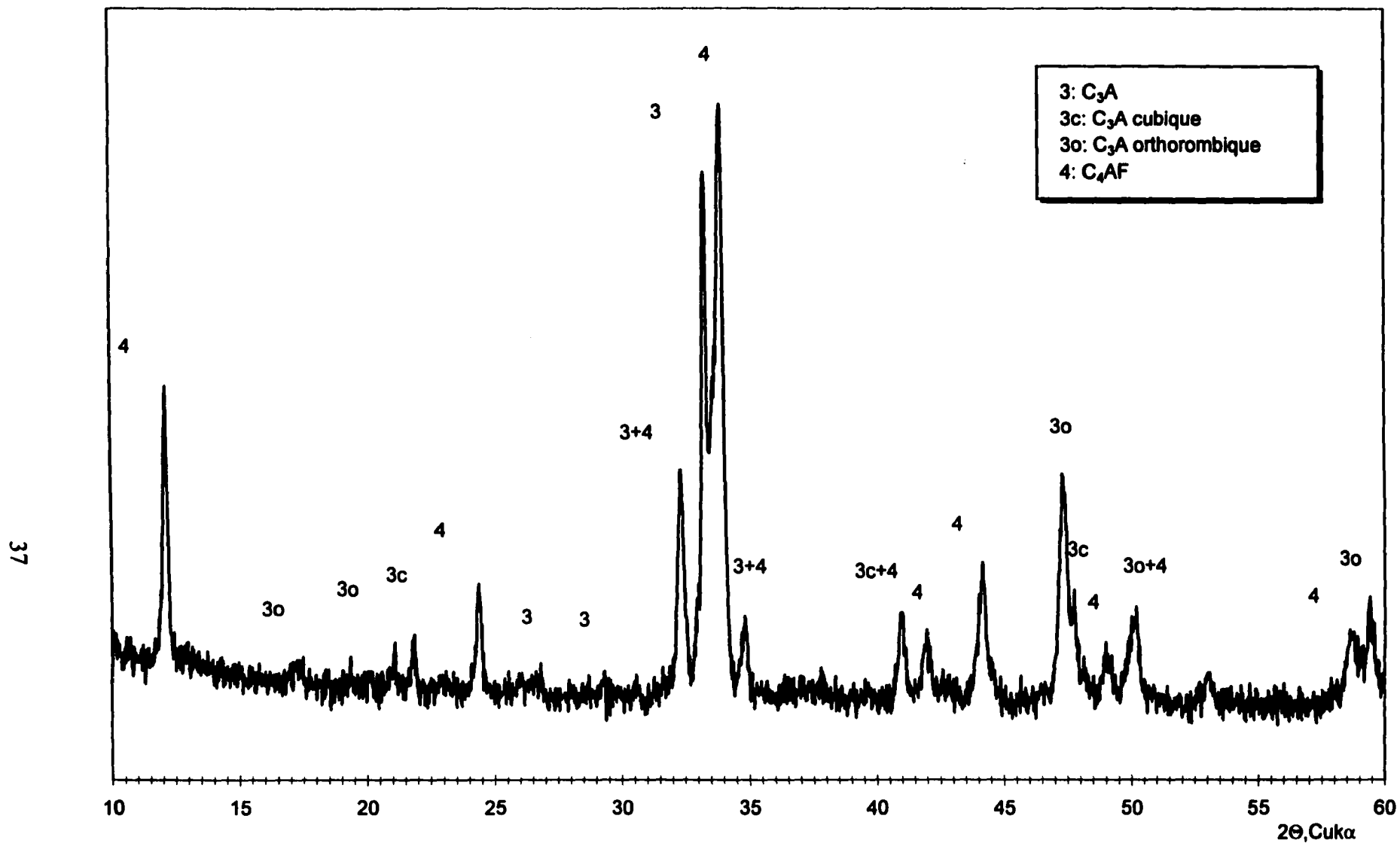


Figure 4.9 - Spectre de diffraction des rayons X du clinker après traitement à l'acide salicylique.

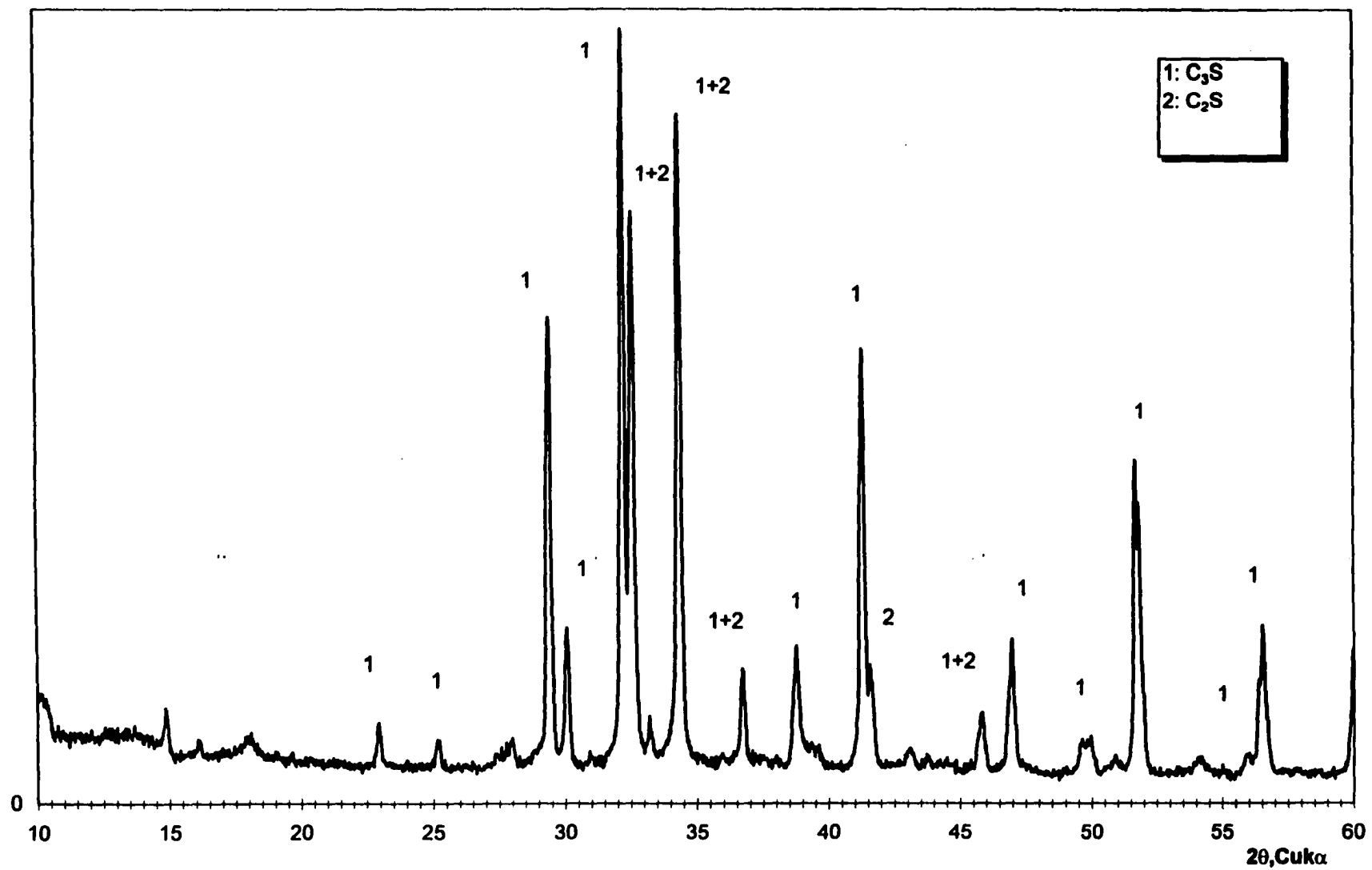
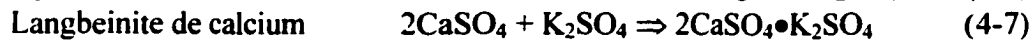
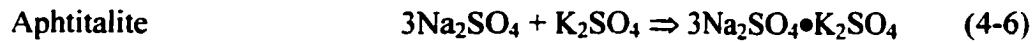


Figure 4.10 - Spectre de diffraction des rayons X du clinker après traitement KOH/sucrose.

## 4.2 Sulfates alcalins

Les sulfates alcalins utilisés dans la fabrication des ciments sont l'arcanite, l'aphtitalite et le langbeinite de calcium. Dans le cas de l'arcanite, on a utilisé un sulfate de potassium sous forme commerciale. Par contre, l'aphtitalite et le langbeinite de calcium ont dû être synthétisés en laboratoire en chauffant les proportions suivantes:



Pour les obtenir, les composants sont finement broyés puis chauffés à 950°C pendant plus d'une heure puis refroidis lentement. La qualité des sulfates alcalins a été contrôlée à l'aide de la diffraction des rayons X (fig. 4.11 à 4.13).

## 4.3 Poussière de cimenterie (Cement Kiln Dust)

À cause de la présence de sulfates alcalins dans leur composition, il était très intéressant d'étudier l'influence des poussières de cimenterie (CKD) sur les pâtes de ciment. Les poussières de cimenterie sont récupérées dans les filtres dépoussiéreurs des cimenteries lors de la cuisson du clinker.

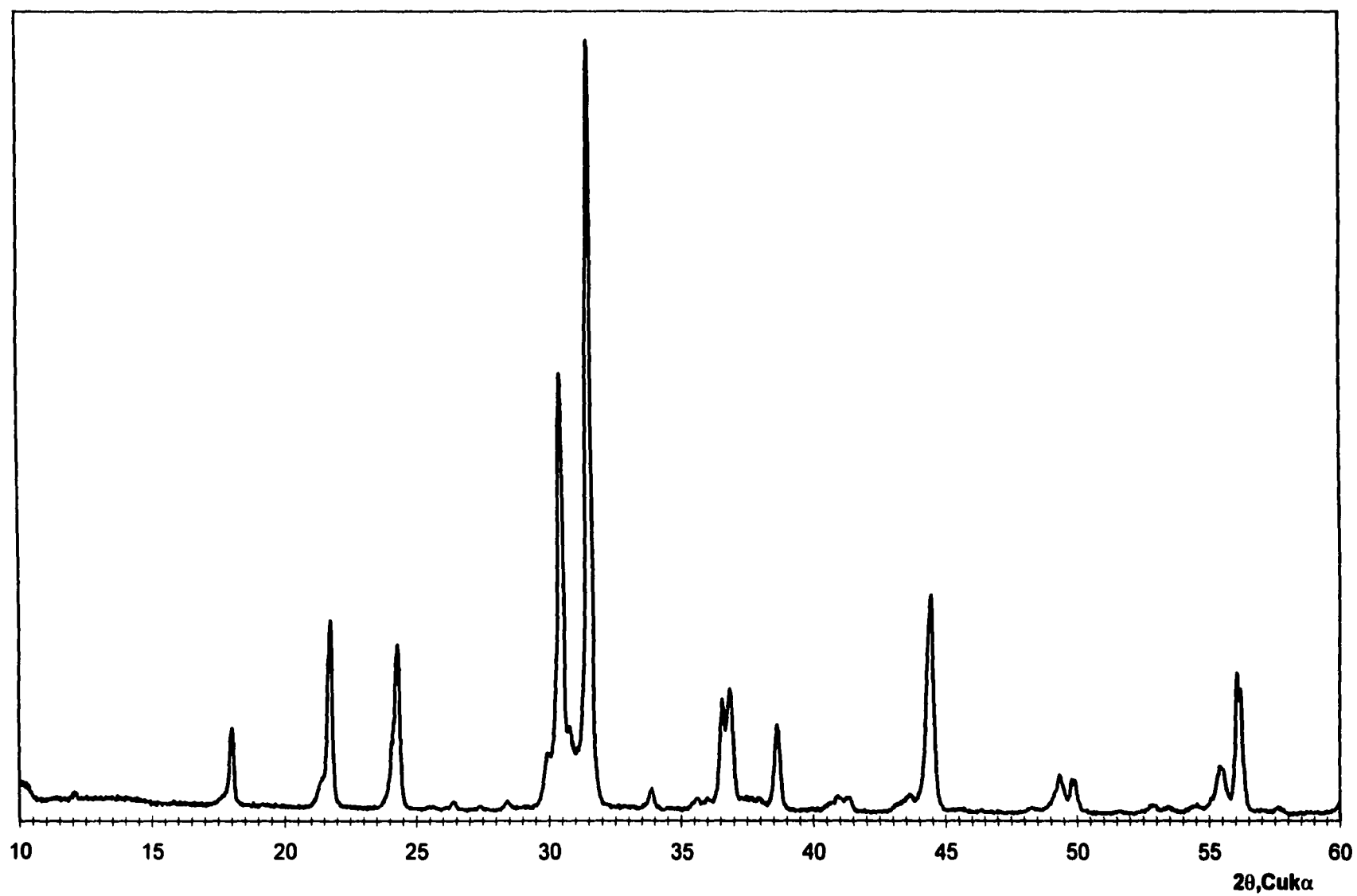


Figure 4.11 - Spectre de diffraction des rayons X de l'aphtitalite.

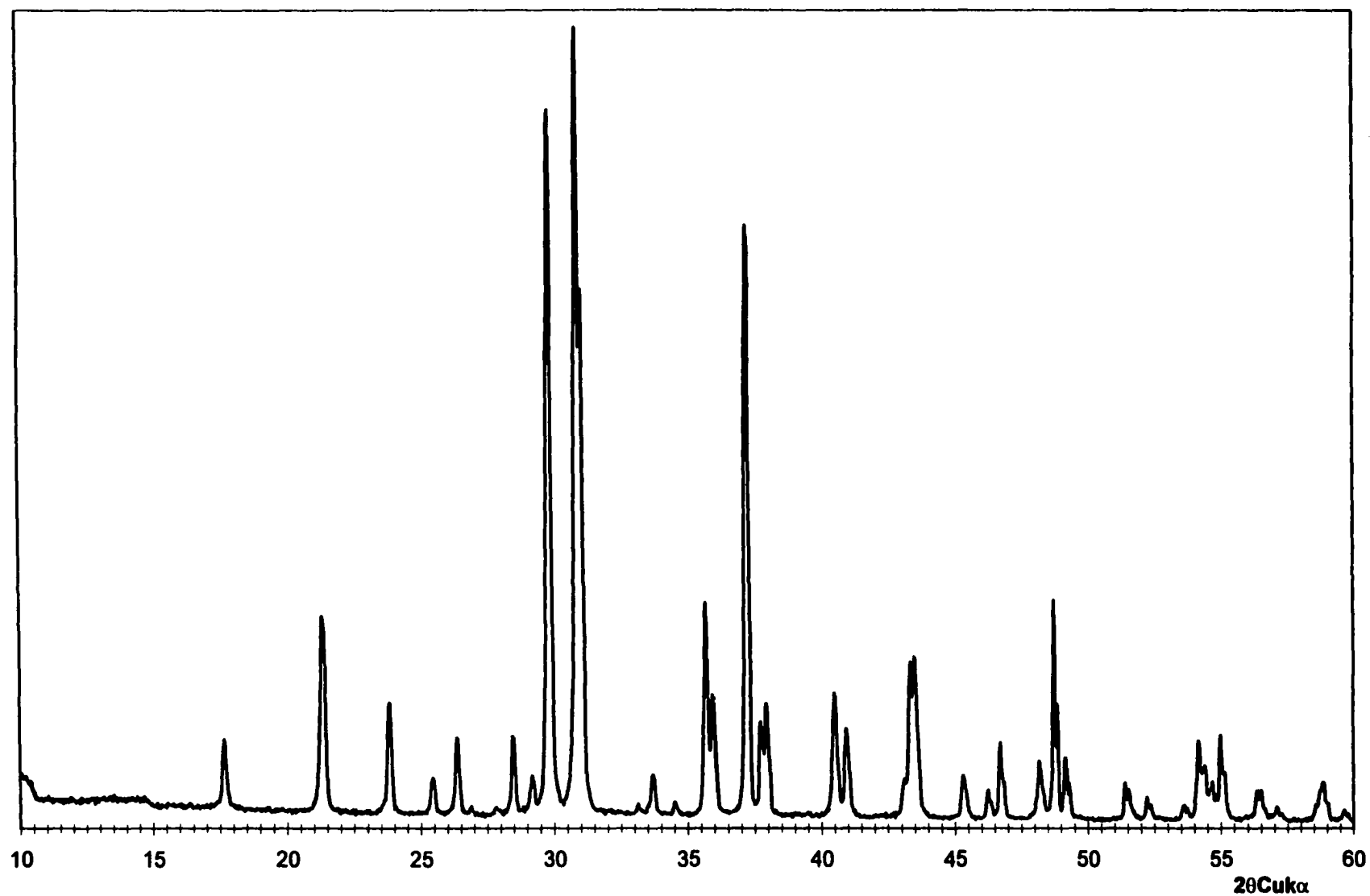


Figure 4.12 - Spectre de diffraction des rayons X de l'arcanite.

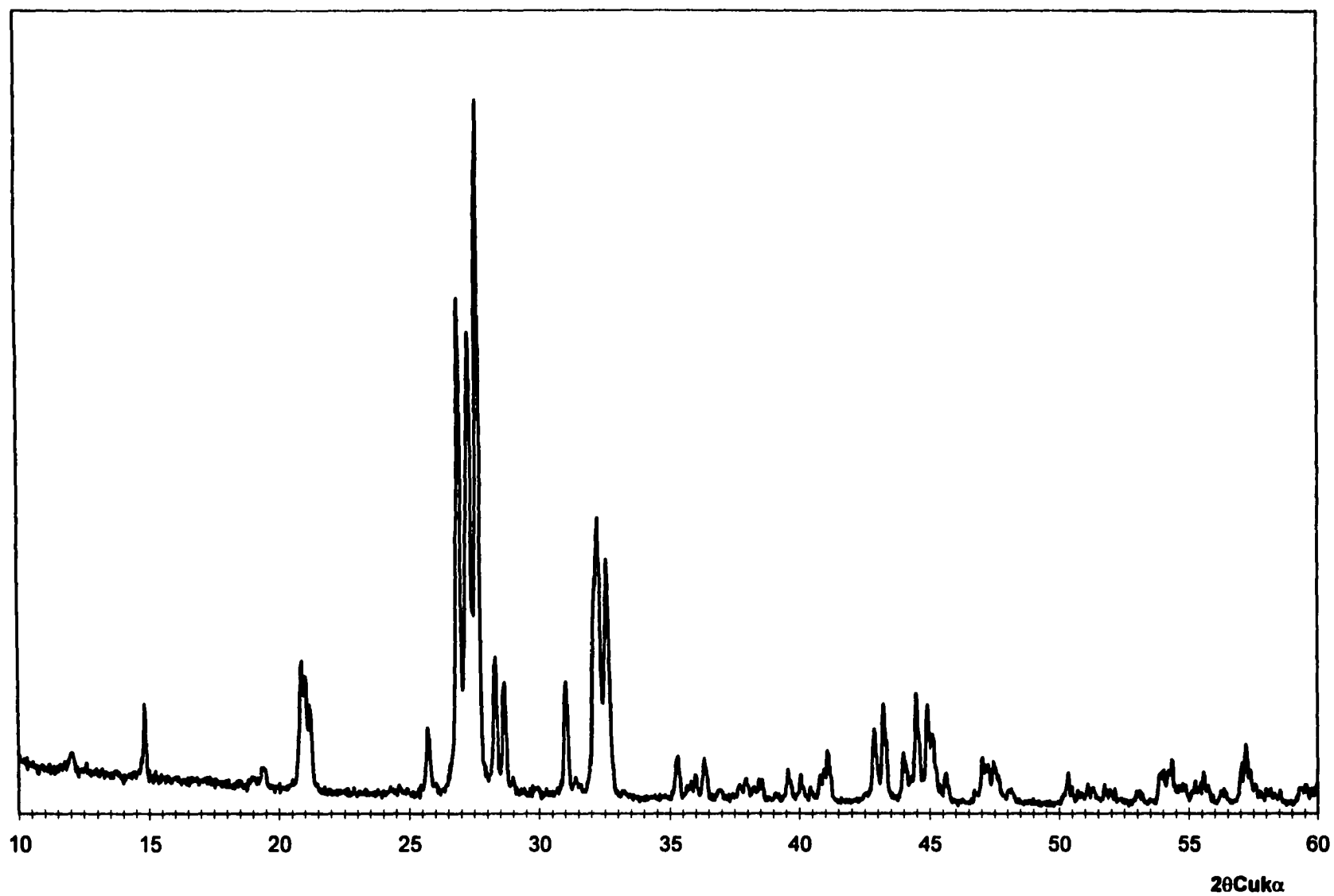


Figure 4.13 - Spectre de diffraction des rayons X du langbeinite de calcium.

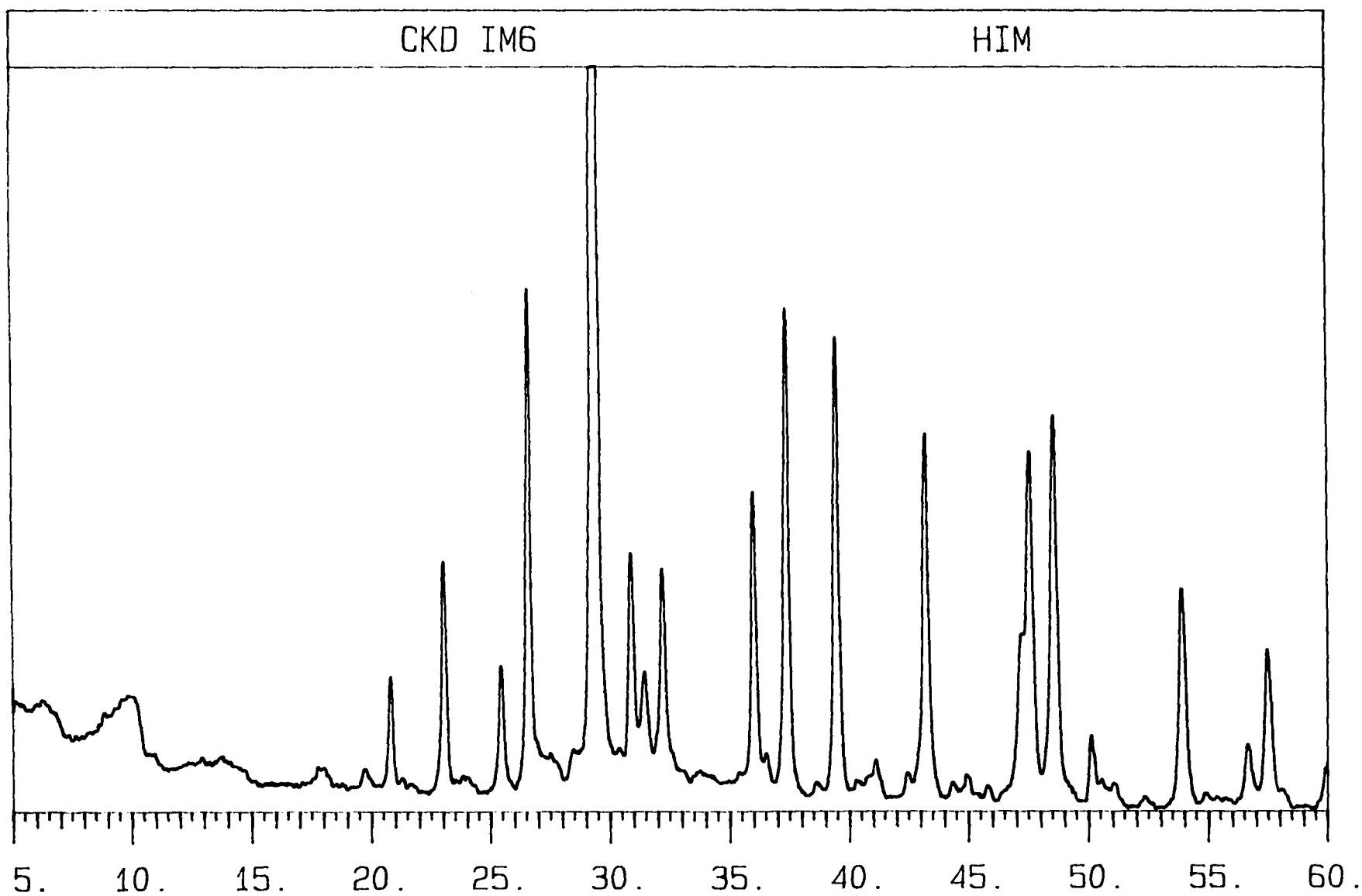


Figure 4.14 – Spectre de diffraction des rayons X de la poussière de cimenterie (CKD).



L'analyse chimique de la poussière de cimenterie (CKD) est présentée dans le tableau suivant. La poussière contient 4.78% en  $K_2O$  et 0.2% en  $Na_2O$ . En utilisant l'équation (3-5) vue précédemment, on trouve que le CKD contient 4.32% d'alcalis totaux équivalents ( $Na_2O_{eq}$ ). De plus, il contient près de 4% en  $SO_3$ . À l'aide de la formule 4-1, on trouve un degré de sulfatation de 0.90 ce qui laisse supposer que des sulfates alcalins se sont formés. La figure 4.14 montre le spectre de diffraction des rayons X de la poussière de cimenterie.

TABLEAU 4.5 COMPOSITION CHIMIQUE (%) DE LA POUSSIÈRE DE CIMENTERIE (CKD).

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_3$	$K_2O$
14.35%	2.91%	1.55%	47.72%	3.01%	3.86%	4.78%
$Na_2O$	$TiO_2$	$P_2O_5$	$Mn_2O_3$	$SrO$	$Cl$	Perte au feu (LOI)
0.2%	0.13%	0.04%	0.02%	0.04%	0.71%	21.3%

#### 4.4 Gypse

On a utilisé, lors du broyage des ciments pour l'étude, un gypse de même nature que celui utilisé par une cimenterie. Ce gypse contient 32.2 % d'oxyde de soufre ( $SO_3$ ). À l'aide de la diffraction des rayons X (fig. 4.15), on constate qu'il est entièrement composé de sulfates de calcium sous forme de gypse ( $CaSO_4 \bullet 2H_2O$ ) et ne contient donc pas à l'état naturel d'anhydrite ( $CaSO_4$ ) ou d'hémihydrate ( $CaSO_4 \bullet \frac{1}{2}H_2O$ ).

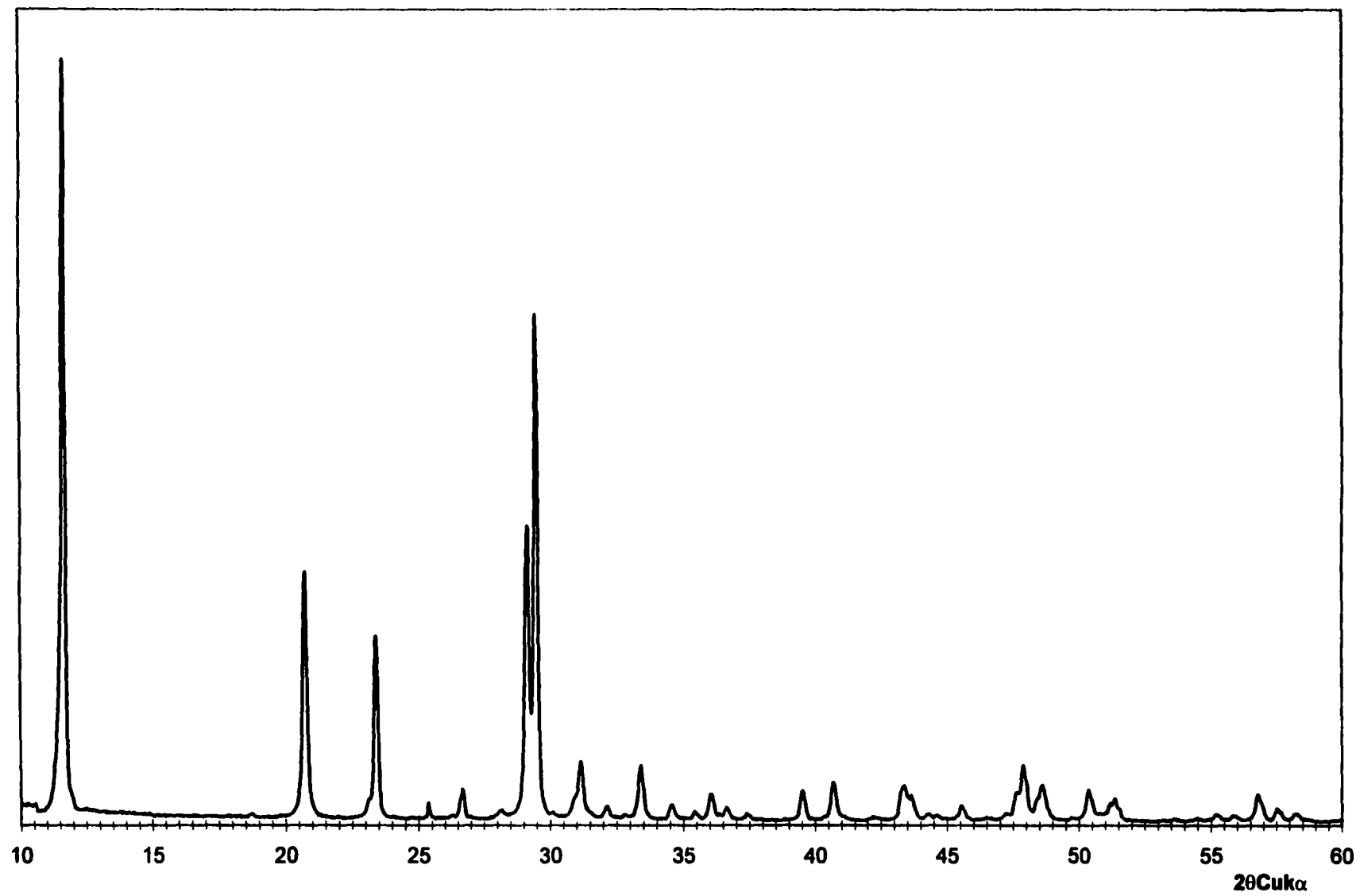


Figure 4.15 - Spectre de diffraction des rayons X du gypse.

#### **4.5 Superplastifiant**

On a utilisé, pour les travaux de recherche, un superplastifiant de type commercial à base de naphthalène (Polynaphtalène sulfonaté, PNS) contenant un contre-ion de sodium. Il contient 42% d'extraits secs en solution dans l'eau. Le dosage en superplastifiant des mélanges de ciment s'exprime en pourcentage de la masse d'adjuvant sur la masse de ciment.

**TABLEAU 4.8 CARACTÉRISTIQUES DU SUPERPLASTIFIANT (PNS).**

Base	Naphtalène
Contre Ion	Sodium (Na)
% extraits secs	42
Densité	1.21

## **5. PROCÉDURES D'ESSAIS**

Les sections qui suivent décrivent les procédures suivies pour les essais de conductivité, de calorimétrie, d'étalement au mini-cône, et de résistances à la compression sur cubes de mortier.

### **5.1 Étalement au mini-cône (mini-slump)**

L'essai d'étalement au mini-cône, aussi connu sous le nom de mini-slump, permet la caractérisation des propriétés rhéologiques, comme la fluidité et la maniabilité, des pâtes ou coulis de ciment. Il peut aussi être utilisé pour observer les phénomènes de fausse prise ou pour étudier la compatibilité entre un ciment et un superplastifiant.

Les pâtes de ciment utilisées pour l'essai contiennent du ciment, de l'eau et peuvent contenir du superplastifiant si désiré. Les rapports eau/ciment des pâtes, pour les besoins de cette étude, étaient de 0.35 et 0.50. La procédure, inspirée de Kantro (1980), a été développée à l'Université de Sherbrooke. Pour le mélange des pâtes, on doit :

1. Peser 200 g de ciment ;
2. Peser l'eau et le superplastifiant (au rapport eau/ciment désiré);
3. Verser le ciment (le contact eau-ciment correspond au début de l'essai) ;
4. Malaxer 1 minute à la main (avec la spatule) ;

5. Malaxer 2 minutes avec un mélangeur électrique;
6. Noter la température du mélange ;
7. Laisser reposer jusqu'à la première mesure (à 10 min.); couvrir le mélange.

Les mesures d'étalement sont prises après 10, 30, 40, 60, 90 et 120 minutes. Avant chaque mesure, on doit :

1. Malaxer à la main pendant 15 secondes ;
2. Verser le mélange dans le cône ;
3. Enlever l'excédent de coulis ;
4. Donner 10 coups sur le cône avec la spatule ;
5. Soulever le cône à vitesse constante ;
6. Mesurer l'étalement (la moyenne de deux diamètres perpendiculaires) ;
7. Après avoir récupéré le coulis, malaxer à la main (5 secondes) ;
8. Laisser reposer, couvert, jusqu'à la prochaine mesure.

En ce qui a trait au matériel, le cône, fait d'une matière plastique lisse et non-poreuse, mesure 19 mm et 38 mm de diamètre au sommet et à la base respectivement et 57 mm de hauteur. Ces proportions sont les mêmes que le cône d'Abram (ASTM C143) utilisé pour mesurer l'affaissement des bétons. Le mélangeur électrique est de type commercial d'usage domestique. On a aussi besoin pour l'essai d'une spatule (malaxage à la main), d'une règle graduée au millimètre et d'un bécher de laboratoire.

Le diamètre ou de l'aire d'étalement donne la mesure de la fluidité du mélange. La valeur obtenue ne peut être utilisée qu'à titre de comparaison seulement. La répétabilité des essais est assez bonne mais il est très important de réaliser les mélanges dans les mêmes conditions.

La mesure d'étalement du coulis est d'ailleurs sensible à quelques paramètres comme : la température, l'énergie de malaxage, la vitesse de soulèvement du cône et la fluidité de la pâte. Les essais doivent se dérouler dans une pièce à température contrôlée. Le malaxage à la main doit être régulier et il faut vérifier l'usure du mélangeur électrique pour s'assurer de donner la même énergie de malaxage pour tous les essais. Le soulèvement du cône doit se faire toujours à la même vitesse.

Enfin, l'essai est limité par la fluidité de la pâte car on obtiendra des mesures non significatives pour les pâtes trop visqueuses ou, à l'opposé, trop fluides. En cas de ségrégation du ciment dans le mélange pendant la période de repos entre les mesures, l'essai risque aussi d'être non significatif.

## **5.2 Essai de conductivité**

L'essai mesure la conductivité électrique d'une suspension de grains de ciment dans l'eau, en présence ou non de superplastifiant. Cette mesure, effectuée à l'aide d'un conductimètre et d'un logiciel d'acquisition, permet d'évaluer la réactivité de la solution d'un système cimentaire. On peut s'en servir pour estimer la durée de la période dormante ou observer la présence de

fausse prise. Vernet (1992) a beaucoup contribué au développement des essais de conductivité de même qu'à la compréhension des résultats.

Le rapport eau/ciment utilisé lors de l'essai est de 2.0. On pèse l'eau et l'adjuvant dans la cellule auxquels on ajoute les 50 g du ciment étudié. Le contact eau-ciment correspond au début de l'essai et l'acquisition s'effectue pendant 24 heures. Des mesures de conductivité et de température sont prises toutes les 60 secondes. La suspension est agitée pendant toute la durée de l'essai.

La conductivité n'a de sens qu'en comparant entre elles les mesures des différents mélanges. Les mesures sont sensibles à la température de la pièce qui doit être contrôlée et à la température initiale du mélange qui doit être comprise entre 20 et 25°C.

### **5.3 Calorimétrie**

L'essai calorimétrique permet de mesurer le dégagement de chaleur d'un mélange de ciment. La mesure de la température et du taux de dégagement de chaleur (flux thermique) permet d'observer l'hydratation du ciment. Pour réaliser cet essai, on utilise une cellule semi-adiabatique reliée à un logiciel d'acquisition.

Dans le cadre des travaux de cette recherche, les essais de calorimétrie ont été réalisés seulement sur des mélanges de rapport eau/ciment de 0,35. On prépare d'abord une pâte de

ciment avec superplastifiant en suivant la même procédure de préparation que pour l'essai d'étalement au mini-cône (voir précédemment). La pâte est mélangée à l'extérieur de la cellule d'essai. On introduit ensuite environ 50 g du mélange dans la cellule du calorimètre. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple insérer dans le mélange. Le système est semi-adiabatique car la température de la cellule est constamment ajustée sur celle du mélange. Les mesures de température sont prises pendant 24 heures.

Cet essai est moins sensible à la procédure de malaxage puisque les mesures sont prises sur une longue période. On doit cependant s'assurer d'obtenir une température initiale du mélange entre 20 et 25°C.

#### **5.4 Résistance à la compression**

La résistance à la compression des différents mélanges de ciment, d'eau et de superplastifiant a été mesurée à l'aide de cubes de mortier de 50mm x 50mm. Le malaxage, le moulage de même que la mesure de la résistance des échantillons ont été réalisés suivant les normes ASTM C109 et C305. Neuf cubes ont été moulés pour permettre le bris de 3 cubes pour chaque mesure de résistances à 1, 7 et 28 jours. Les cubes sont démoulés après 24 heures et immergés dans l'eau saturée de chaux à température de la pièce jusqu'à l'essai.

Deux séries d'essais ont été effectuées : rapport eau/ciment de 0,485 sans superplastifiant et 0,35 avec superplastifiant. La norme ne s'appliquant que pour les mortiers de consistance



normale de rapport eau/ciment de 0,485. les proportions ont été modifiées dans le cas des mélanges à bas rapport eau/ciment (voir tableau 5.1). On a utilisé un rapport sable/ciment de 2,0 (pour conserver un système granulaire adéquat) tout en gardant le même volume total de mortier. Aussi, afin obtenir une consistance adéquate qui ne soit trop fluide, la teneur en superplastifiant a été diminuée de moitié par rapport aux essais de mini-cône (0,4% extraits secs contrairement à 0,8%). Les valeurs de résistances sont utilisés à titre comparatif.

**TABLEAU 5.1 PROPORTIONS DES MÉLANGES DE MORTIER  
POUR RÉSISTANCES À LA COMPRESSION.**

Masse des ingrédients (g)	E/C = 0,485 (ASTM C109)	E/C = 0,35 (C109 modifié)
Eau	359	330
Ciment	740	958
Sable	2035	1916
0,4% PNS	0	9,1

## **6. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS**

### **6.1 Essais de calorimétrie**

Les essais de calorimétrie ont été effectués sur des mélanges à rapport eau/ciment de 0.35 contenant un superplastifiant (0.8% PNS). La présence des alcalis (aphtitalite, arcanite ou langbeinite de calcium) modifie l'allure des courbes mais n'influence pas la durée de la période dormante qui dure près de trois heures. Les graphiques montrant le dégagement de chaleur dans le temps de chacun des mélanges de ciments sont présentés aux figures 6.1 à 6.4.

#### **6.1.1 Aphtitalite et arcanite**

À partir des résultats présentés sur les figures 6.1 et 6.2, on remarque que l'augmentation de la teneur en aphtitalite ou en arcanite augmente la quantité de chaleur dégagée. Pendant les 24 premières heures, le dégagement de chaleur des ciments contenant de l'aphtitalite ou de l'arcanite demeure toujours supérieur au ciment de référence sans alcalis ajoutés. La présence du sulfate alcalin semble cependant accélérer les réactions pendant le durcissement car durant les 16 premières heures, plus la teneur en alcalis est élevée et plus la chaleur dégagée le sera. Au début de la prise (entre 3 et 6 heures), les réactions semblent ralenties puisque le dégagement de chaleur est moindre pendant cette période, principalement pour le ciment contenant la plus haute teneur en alcalis.

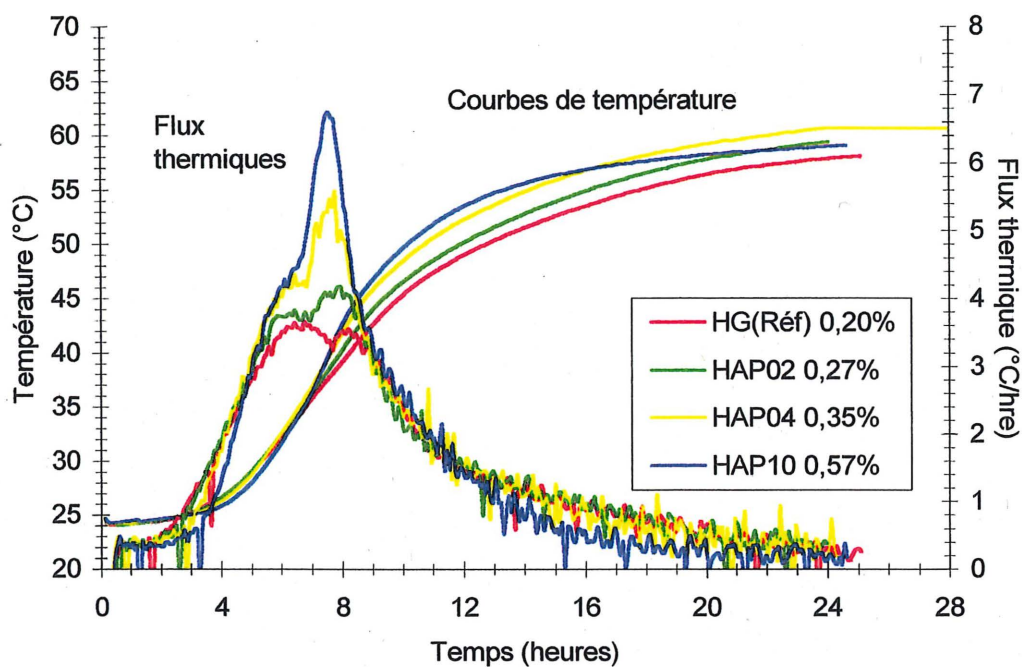


Figure 6.1 - Courbes calorimétriques des ciments avec aptitalite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,35 0,8% PNS.

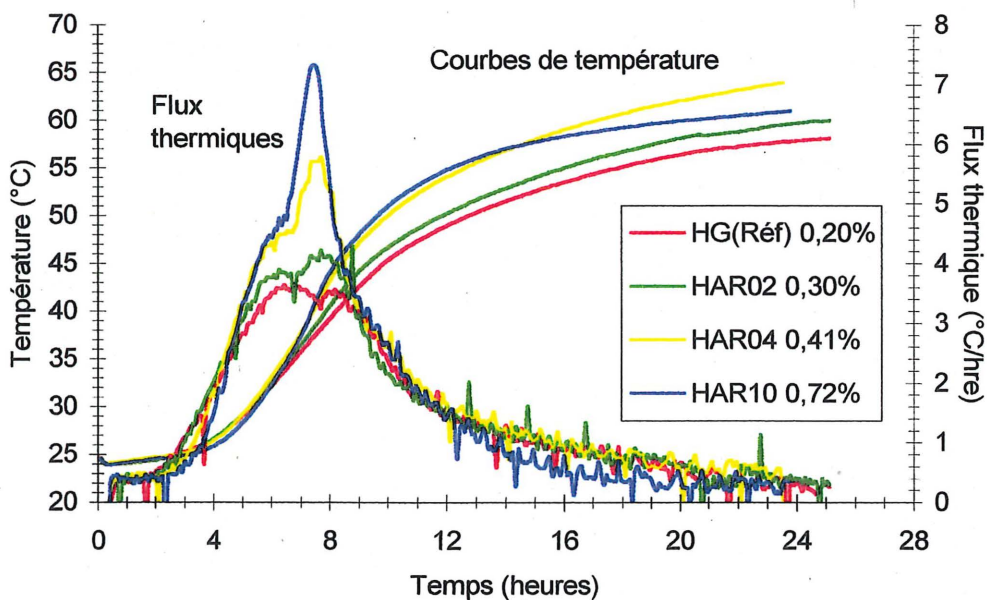


Figure 6.2 - Courbes calorimétriques des ciments avec arcanite ( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,35 0,8% PNS.

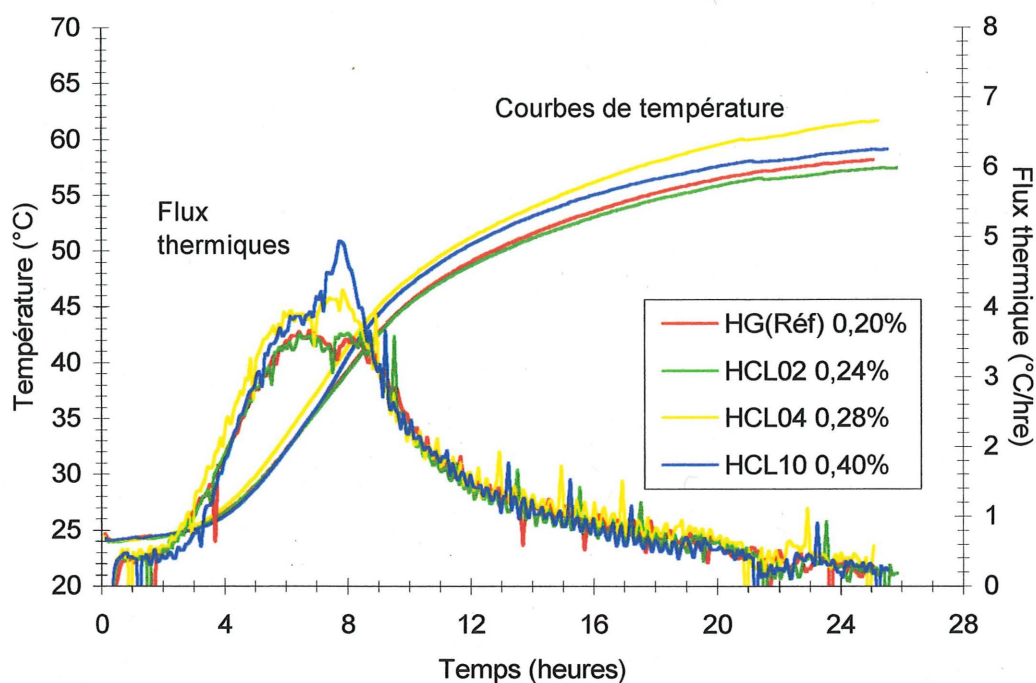


Figure 6.3 - Courbes calorimétriques des ciments avec langbeinite de calcium( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,35 0,8% PNS.

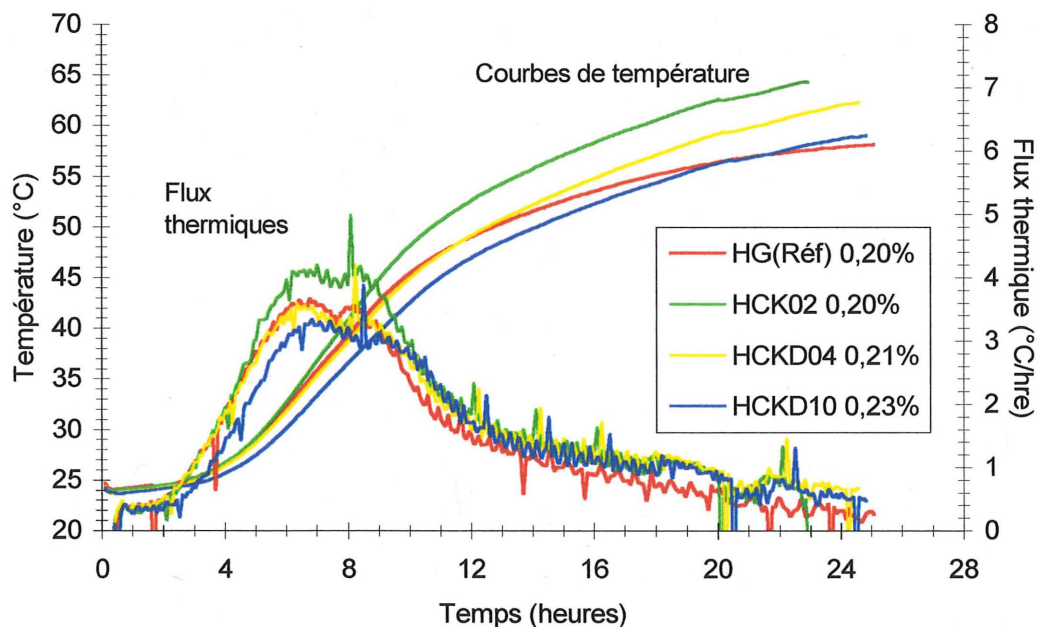


Figure 6.4 - Courbes calorimétriques des ciments avec poussière de cimenterie (CKD) ( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,35 0,8% PNS.

### 6.1.2 Langbeinite de calcium

Tel qu'illustré à la figure 6.3, les ciment contenant un sulfate alcalin sous forme de langbeinite de calcium montrent un comportement particulier. Après la prise, le dégagement de chaleur du ciment avec 0.24 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  est inférieur au dégagement du ciment sans alcalis ajoutés (référence). Aussi, on remarque que c'est le ciment avec 0,28%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  qui présente le plus grand dégagement de chaleur. Enfin, le ciment avec la plus haute teneur en alcalis se situe entre les deux.

### 6.1.3 Poussière de cimenterie

Dans le cas des ciments avec poussière de cimenterie (CKD), on remarque que l'augmentation de la teneur en poussière diminue le dégagement de chaleur pendant et après la prise (fig. 6.4). Le ciment avec 0.20%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  apporté par le CKD présente le dégagement de chaleur le plus élevé alors que le ciment avec 0.21%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  est inférieur au ciment de référence pendant la prise (jusqu'à 20 heures).

### 6.1.4 Influence du type de sulfate alcalin sur le dégagement de chaleur

La figure 6.5 présente la comparaison entre les ciments avec des teneurs similaires en sulfates alcalins. On remarque qu'à teneur semblable, le ciment contenant du langbeinite de calcium dégage le plus de chaleur.

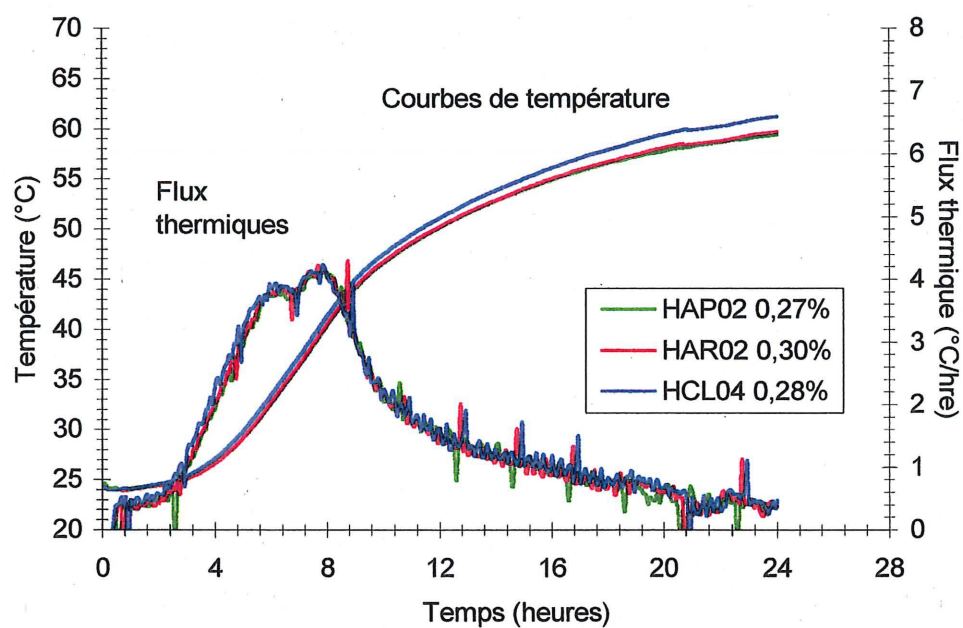


Figure 6.5 - Influence du type de sulfate alcalin sur le dégagement de chaleur des ciments (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>).  
E/C=0,35 0,8% PNS.

Finalement, les résultats des courbes calorimétriques des figures 6.1 à 6.4 ne révèlent pas d'influence des alcalis ou sulfates alcalins sur la durée de la période dormante.

## **6.2 Essai de conductivité**

L'essai de conductivité des ciments a permis d'étudier leur réactivité. Les essais de conductivité ont été effectués sur des coulis de rapport 2,0 en présence de superplastifiant PNS dosé à 0,8%.

### **6.2.1 Aphtitalite et arcanite**

La conductivité des mélanges de ciment avec aphtitalite ou arcanite augmente avec la teneur en alcalis (fig. 6.6 et 6.7). Par contre, le mélange avec 0,27 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  ne présente pas une amélioration nette de la conductivité puisque elle est similaire au ciment de référence sans alcalis ajoutés (0,20%).

Il est à noter que la période dormante, caractérisée par augmentation puis une baisse soudaine de la conductivité est retardée par rapport au ciment de référence.

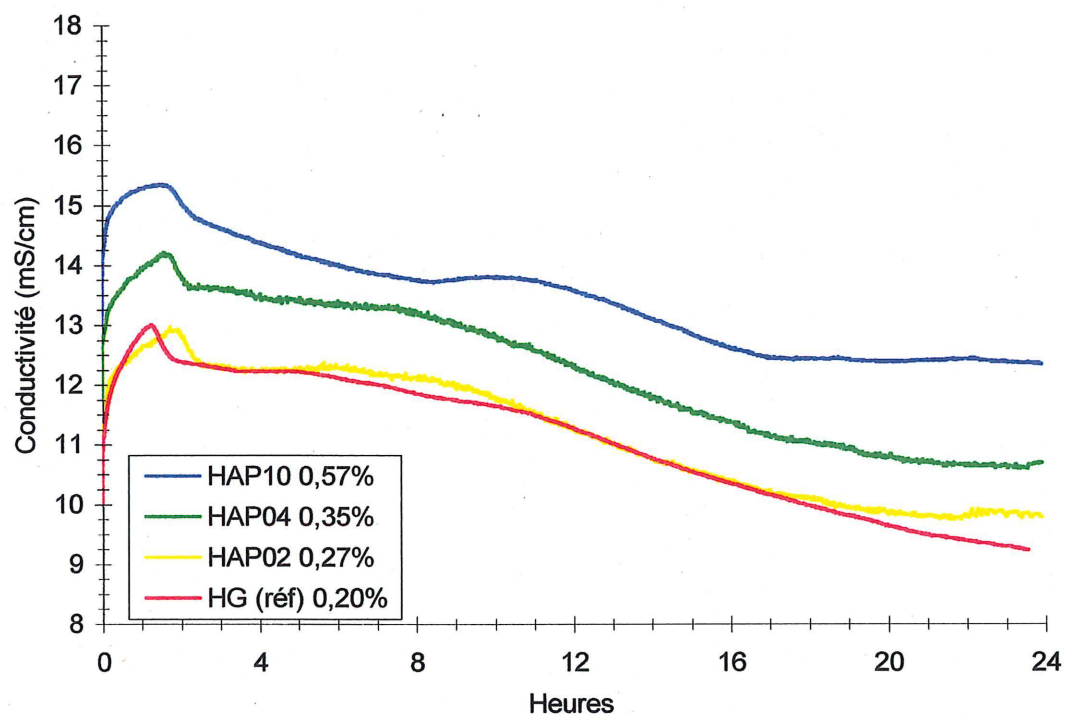


Figure 6.6 - Courbes de conductivité des ciments avec aphtitalite (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ). E/C=2,0, 0,8% PNS.



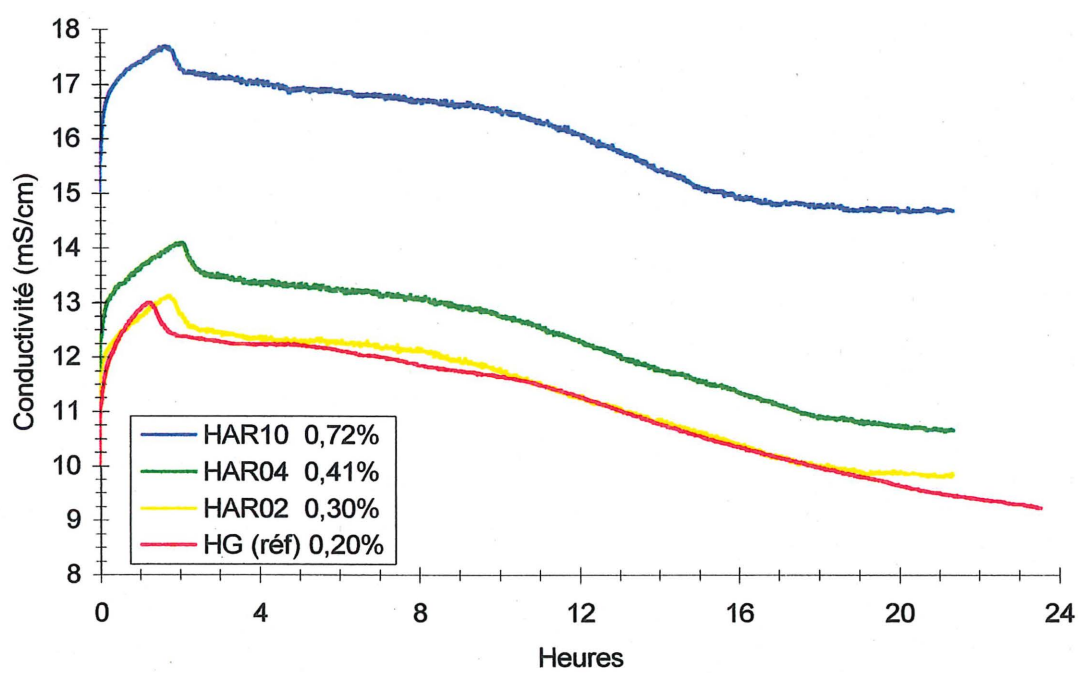


Figure 6.7 - Courbes de conductivité des ciments avec arcanite ( $\%Na_2O_{eq}$ ).  $E/C=2,0$ ,  $0,8\%$  PNS.

### **6.2.2 Langbeinite de calcium**

La conductivité de ciment contenant du langbeinite de calcium est similaire au ciment de référence pour des teneurs de 0,28% ou moins en alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ). Cependant, le mélange avec 0,40% en alcalis présente une bonne amélioration de la conductivité (fig. 6.8). La période dormante n'est pas affectée par la présence du sulfate alcalin.

### **6.2.3 Poussière de cimenterie (CKD)**

L'ajout de poussière de cimenterie (CKD) augmente très peu la conductivité (fig. 6.9). Le mélange avec 0,23%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  présente quand même une conductivité plus élevée que les ciments avec des teneurs inférieures ou le ciment de référence.

### **6.2.4 Influence du type de sulfate alcalin sur la conductivité des pâtes de ciment**

La figure 6.10 compare les ciments avec des teneurs en alcalis équivalents ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) de 0,27% aphtitalite, 0,30% arcanite et 0,28% langbeinite de calcium. On ne constate pas de différences significatives dans les conductivités des ciments selon le type de sulfate alcalin.

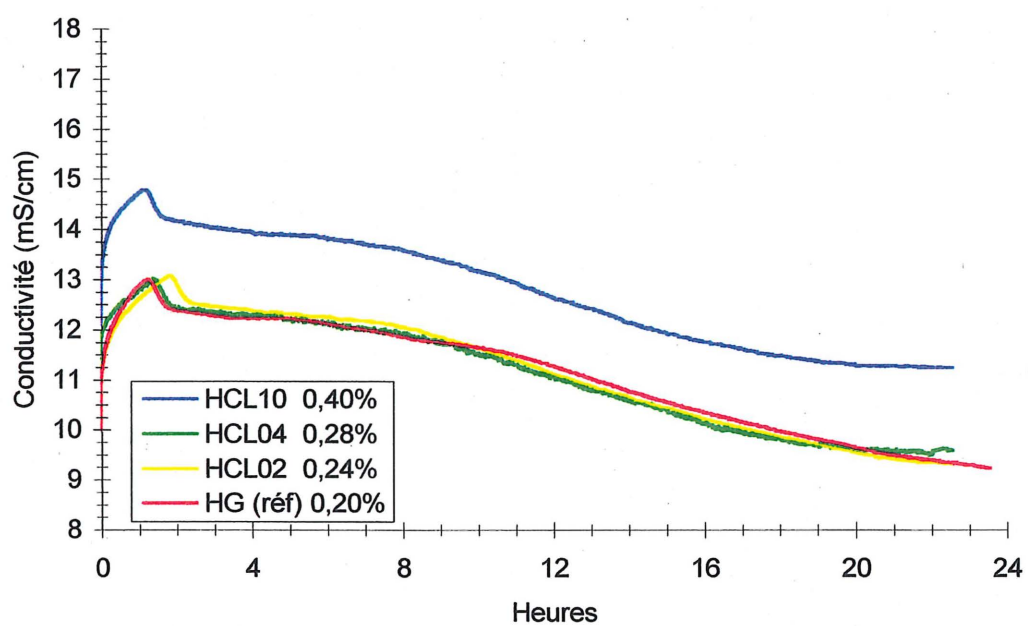


Figure 6.8 - Courbes de conductivité des ciments avec langbeinite de calcium (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). E/C=2,0 0,8% PNS.

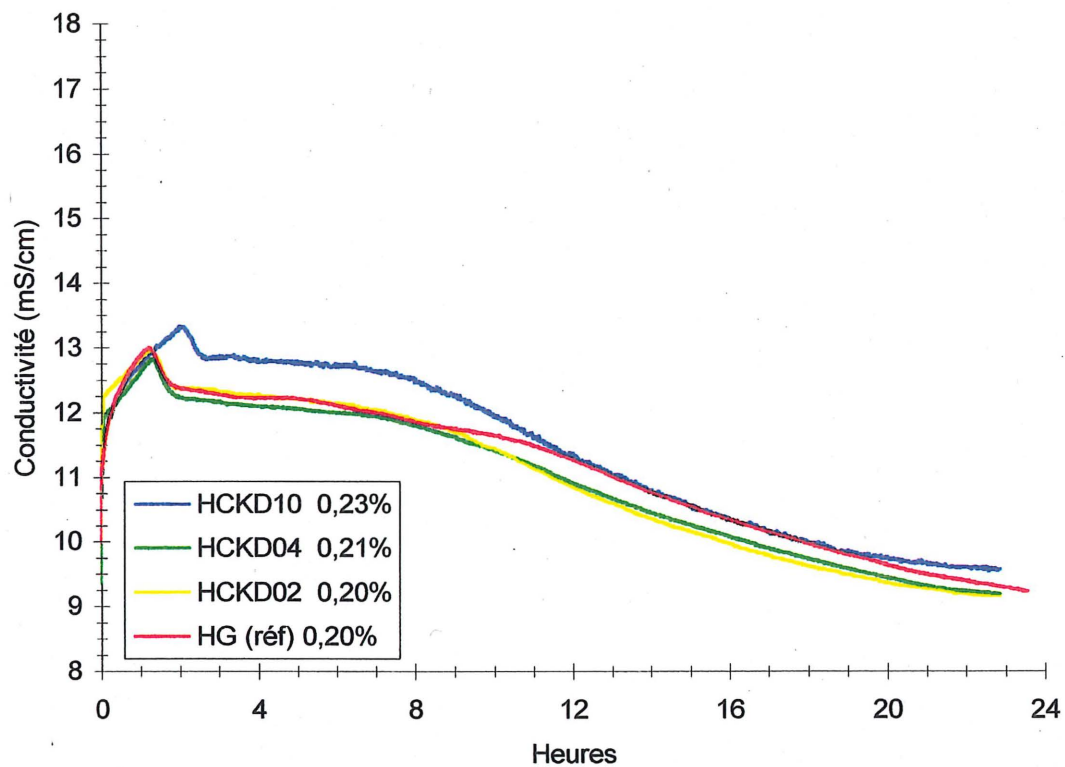


Figure 6.9 - Courbes de conductivité des ciment avec poussière de cimenterie CKD (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). E/C=2,0, 0,8% PNS.

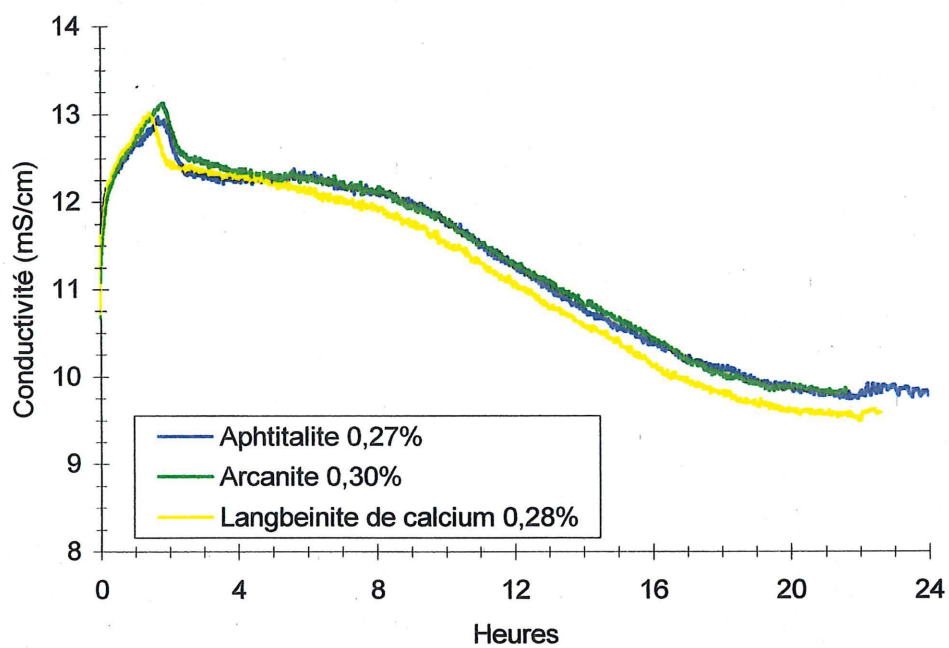


Figure 6.10 - Influence du type de sulfate alcalin sur la conductivité des pâtes de ciment (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ).  $E/C=2,0$ , 0,8% PNS.

### 6.3 Fluidité des pâtes de ciment

Tel que décrit précédemment, l'essai d'étalement au mini-cône est utilisé pour caractériser la fluidité d'une pâte de ciment en mesurant son étalement. Nous avons d'abord étudié l'influence de la teneur en sulfate alcalin de chaque type sur l'étalement puis comparé les performances des différents types de sulfates alcalins. Les essais de mini-cône ont été effectués à deux rapports eau/ciment: 0,35 avec superplastifiant et 0,50 sans superplastifiant.

#### 6.3.1 Aphtitalite

Les ciments auxquels nous avons ajouté un sulfate alcalin sous forme d'aphtitalite contiennent de 0,23% à 0,57% en alcalis totaux équivalent ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ).

Dans un premier temps, on constate que les ciments contenant moins de 0,38 % en  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  total n'améliorent pas de façon notable la fluidité lorsque le rapport eau/ciment est de 0,50 (fig. 6.11). Le ciment HAP10 (0,57%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) est le seul qui présente, de façon plus ou moins significative, une fluidité supérieure au ciment sans sulfate alcalin HG (référence), ce qui est probablement dû à la présence plus importante d'alcalis.

À l'opposé, lorsque le rapport eau/ciment est faible, 0,35 avec superplastifiant, la présence d'aphtitalite améliore la fluidité des pâtes. La figure 6.12 montre que les aires d'étalement des ciments avec aphtitalite ajouté varient entre 85 et 195  $\text{cm}^2$ , selon la teneur en alcalis, après 10

minutes comparativement au ciment de référence qui présente une aire de 80 cm<sup>2</sup>. L'étalement peut même être augmenté de plus du double (100 cm<sup>2</sup>) par rapport au ciment de référence. L'étalement des ciments avec aphtitalite reste supérieur à l'étalement du ciment de référence même après 120 minutes.

### 6.3.2 Arcanite

Comme dans le cas des ciments avec aphtitalite, lorsque le rapport eau/ciment est de 0,50, seule la fluidité du ciment contenant la plus forte teneur en alcalis (0,72% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) est très légèrement supérieure aux autres ciments. Pour des teneurs plus faibles en Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> (0,25% à 0,46%), il n'y a pas de différences significatives sur l'étalement des pâtes de ciment (fig. 6.13).

En présence de superplastifiant (rapport eau/ciment 0,35), la fluidité des pâtes s'améliore grandement en augmentant la teneur en arcanite (fig. 6.14). Par exemple, l'étalement augmente de 83,3 cm<sup>2</sup> à 153,9 cm<sup>2</sup> après 10 minutes lorsque la teneur équivalente en alcalis passe de 0,20% à 0,72%.

### 6.3.3 Langbeinite de calcium

Tel que montré à la figure 6.15, les ciments contenant du langbeinite de calcium n'influencent pas significativement l'étalement (par rapport au ciment de référence) lorsque le

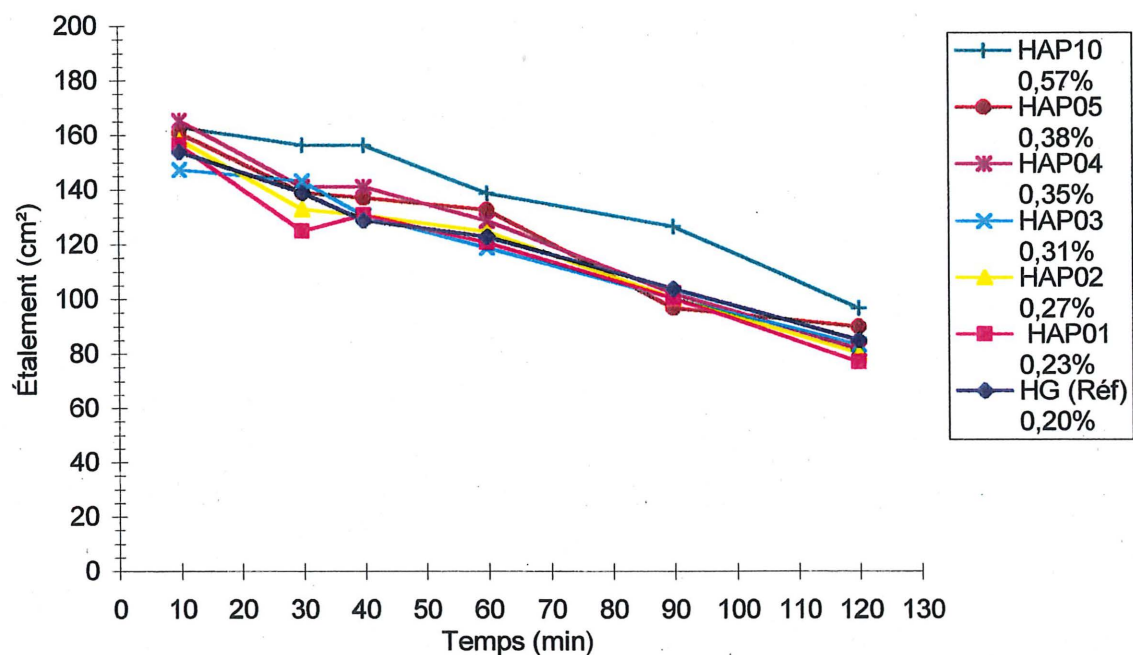


Figure 6.11 - Étalement des pâtes de ciment avec aphtitalite (%Na<sub>2</sub>Oeq).  
E/C=0,50.

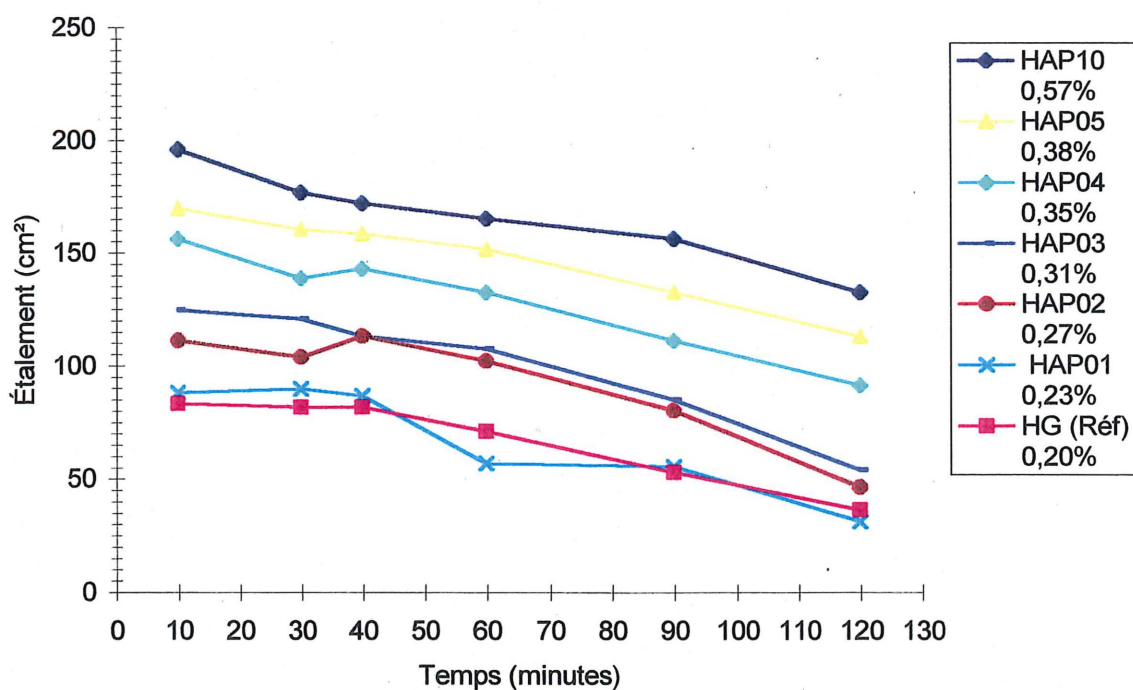


Figure 6.12 - Étalement des pâtes de ciment avec aphtitalite (%Na<sub>2</sub>Oeq).  
E/C=0,35, 0,8% PNS.



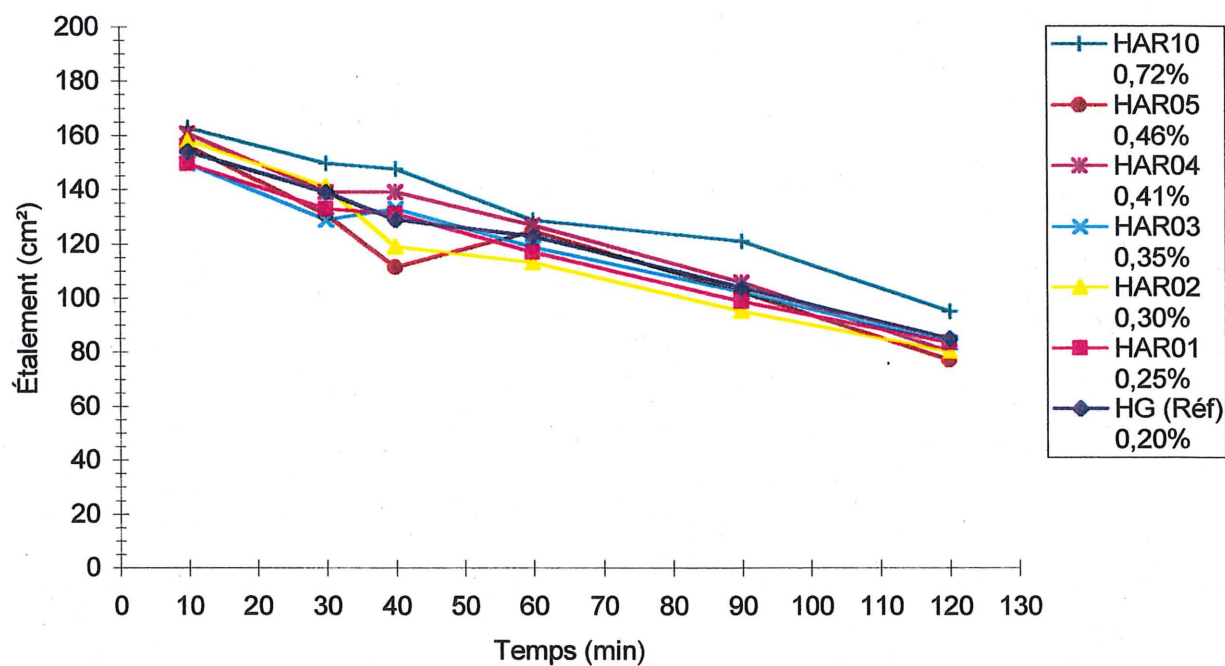


Figure 6.13 - Étalement des pâtes de ciment avec arcanite (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>).  
E/C=0,50.

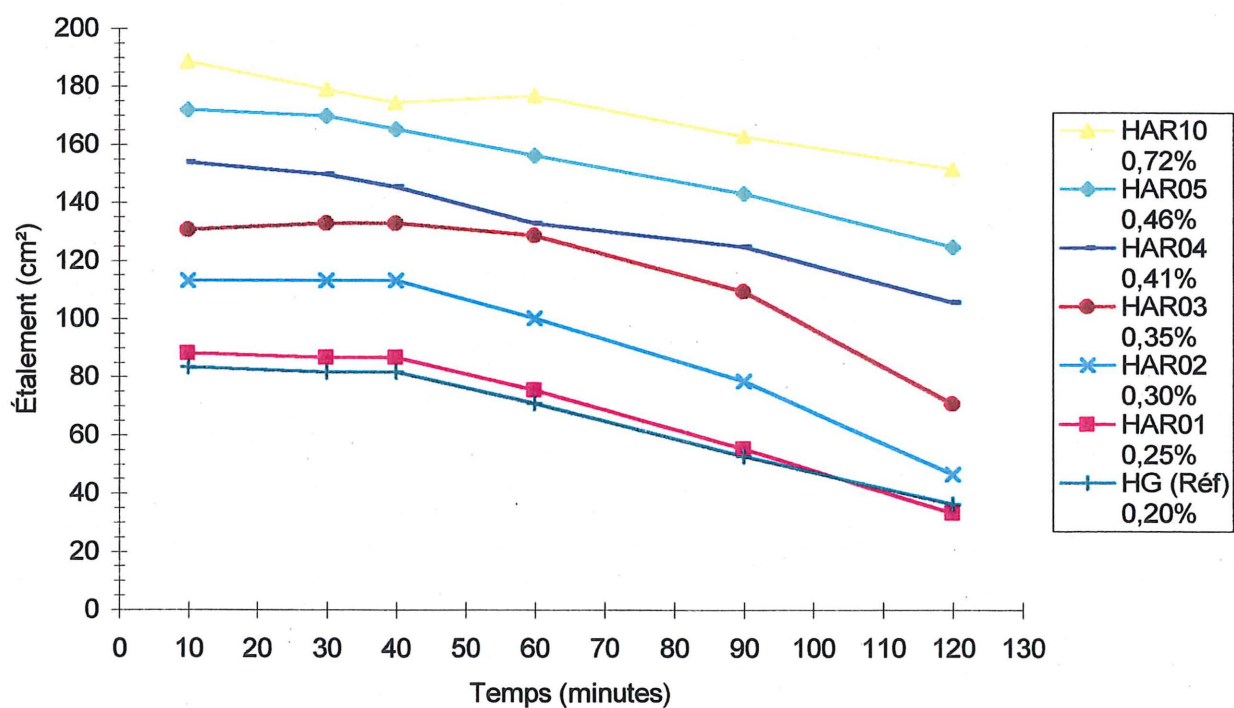


Figure 6.14 - Étalement des pâtes de ciment avec arcanite (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>).  
E/C=0,35, 0,8% PNS.

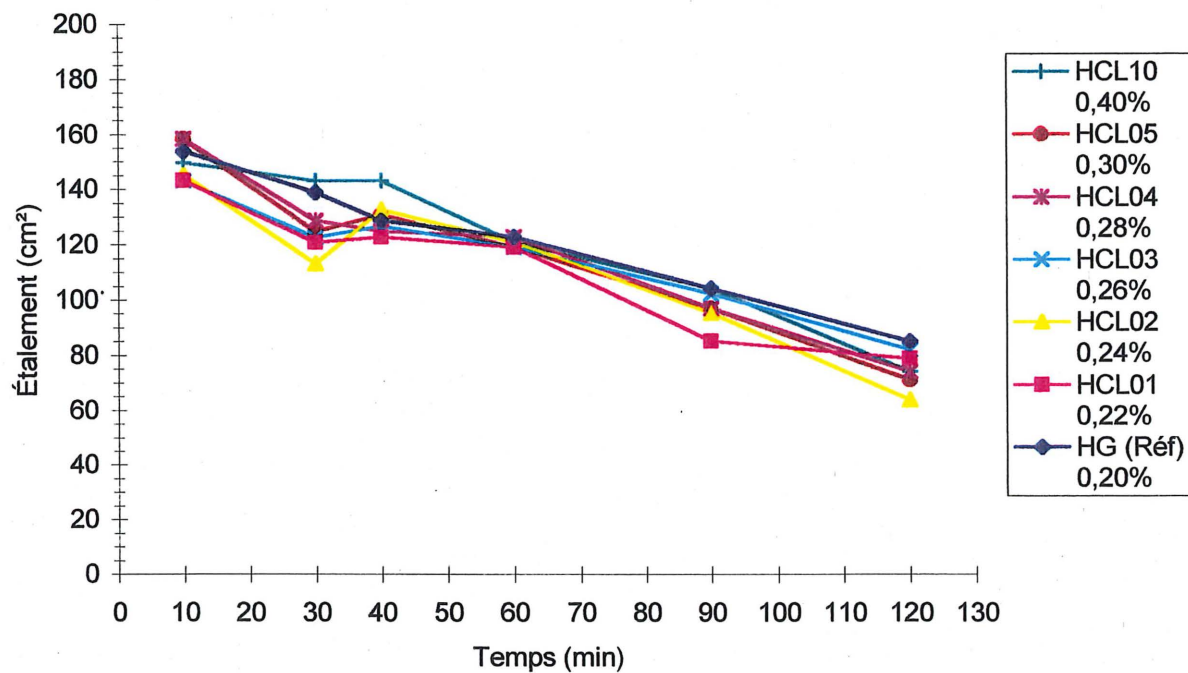


Figure 6.15 - Étalement des pâtes de ciment avec langbeinite de calcium ( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,50.

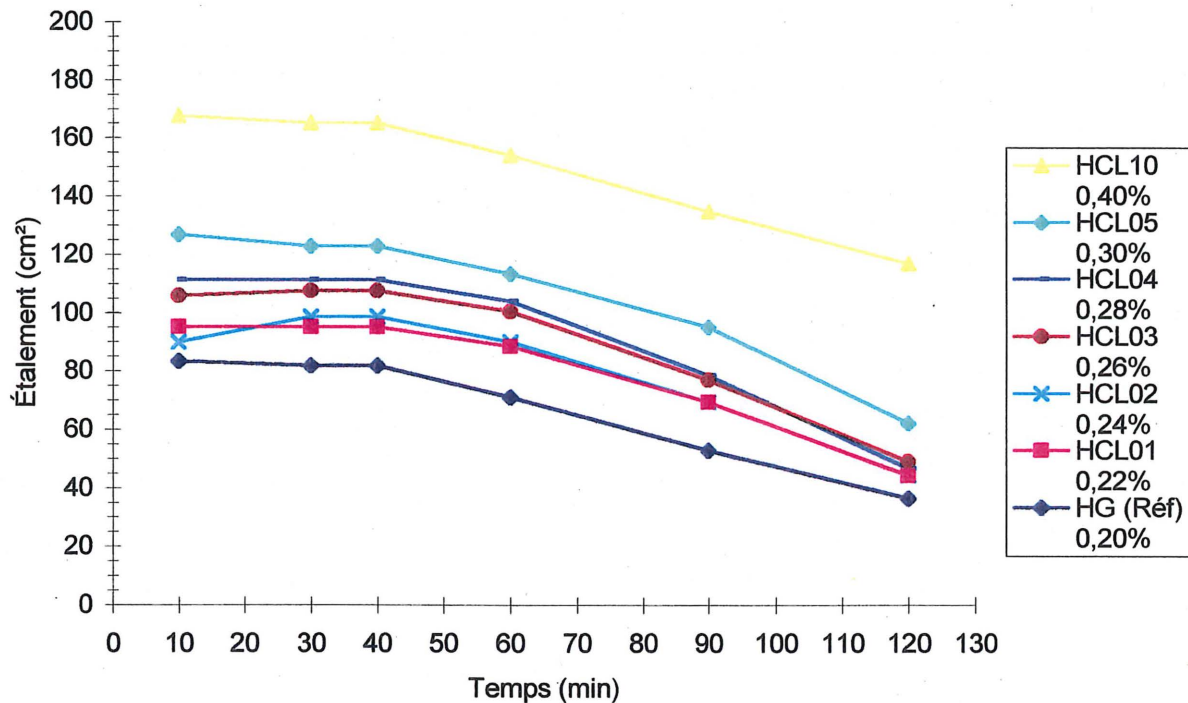


Figure 6.16 - Étalement des pâtes de ciment avec langbeinite de calcium ( $\%Na_2O_{eq}$ ). E/C=0,35, 0,8% PNS.

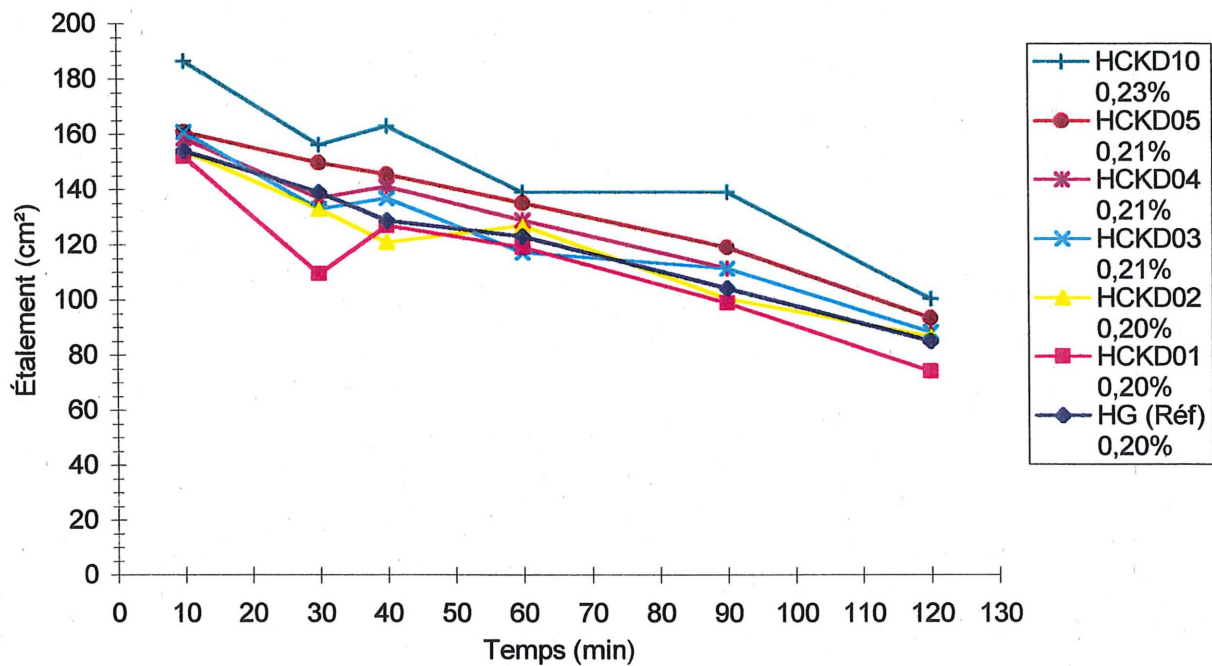


Figure 6.17 - Étalement des pâtes de ciment avec poussière de cimenterie (CKD) (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). E/C=0,50.

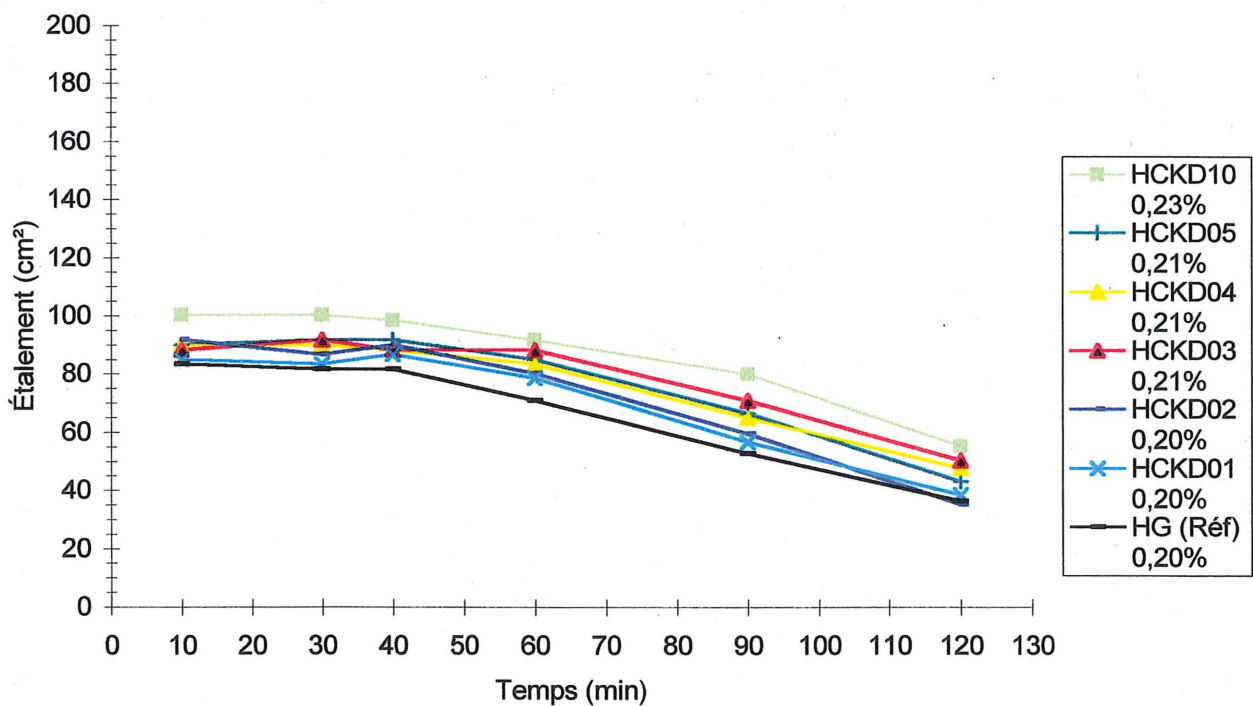


Figure 6.18 - Étalement des pâtes de ciment avec poussière de cimenterie (CKD) (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). E/C=0,35, 0,8% PNS..

rapport eau/ciment est de 0,50. Les étalements se situent tous entre 140 et 160 cm<sup>2</sup> après 10 minutes pour des teneurs variant entre 0.20% (référence) et 0,40% en Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>.

Cependant, à rapport eau/ciment de 0,35 (avec superplastifiant), les ciments additionnés de langbeinite de calcium montrent tous des fluidités supérieures au ciment de référence (fig. 6.16). L'étalement augmente en fonction de la teneur en langbeinite de calcium ajoutée.

#### 6.3.4 Poussière de cimenterie (CKD)

L'ajout de poussière de cimenterie (CKD) fournissant 0,017 et 0,033 % supplémentaire en alcalis (Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) au ciment n'améliore que très faiblement la fluidité des pâtes peu importe le rapport eau/ciment. Il est difficile, tel que montré sur les figures 6.17 et 6.18, de déterminer de façon claire si le CKD améliore la fluidité comme le fait les autres sulfates alcalins.

#### 6.3.5 Influence du type de sulfate alcalin sur la fluidité

Pour déterminer l'influence du type de sulfate alcalin, on a comparé les ciments ayant des teneurs totales en alcalis similaires. Alors qu'on ne constate pas d'amélioration de la fluidité à 0.50 (fig. 6.19a), on remarque sur la figure 6.19b que l'aphtitalite et le langbeinite de calcium semblent être plus performant pour augmenter l'étalement des pâtes de ciment à bas rapport eau/ciment (E/C=0,35) et en présence de superplastifiant.

Après 30 minutes par exemple, les ciments avec aphtitalite et langbeinite de calcium présentent des étalements de 161 et 165 cm<sup>2</sup> respectivement. C'est l'arcanite qui semble être le type de sulfate alcalin le moins efficace pour fluidifier la pâte avec 150 cm<sup>2</sup> d'étalement après 30 minutes malgré la teneur un peu plus élevée en alcalis du ciment (0.41%). À titre de comparaison, le ciment de référence (HG), sans alcalis ajoutés, présente un étalement d'environ 80 cm<sup>2</sup> après 30 minutes. L'augmentation se situe donc près du double pour tous les types de sulfates alcalins.

#### 6.3.6 Perte d'étalement

Il est intéressant de mettre en graphique la perte d'étalement des mélanges contenant un sulfate alcalin ajouté. Les ciments avec poussière de cimenterie (CKD) présentent peu d'intérêt puisque les effets des alcalis sur la fluidité ne sont pas assez marqués.

Dans le cas des mélanges sans superplastifiant, la perte d'étalement des ciments contenant un sulfate alcalin varie beaucoup mais elle est plus souvent qu'autrement plus élevée que le ciment de référence (fig. 6.20). La perte d'étalement d'un ciment avec alcalis peut représenter jusqu'à 90 cm<sup>2</sup> comme dans le cas du ciment avec langbeinite de calcium. De plus, on constate que la perte d'étalement des mélanges à rapport eau/ciment élevé (0.50) est supérieure aux mélanges à faible rapport eau/ciment (0.35).

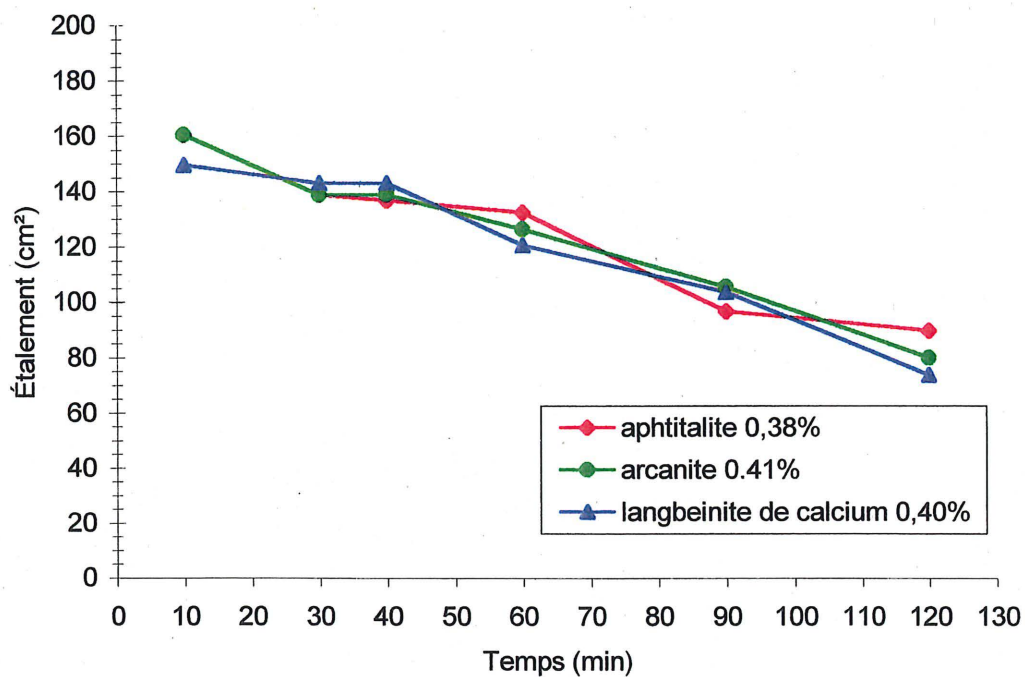


Figure 6.19a - Influence du type de sulfate alcalin (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) sur l'étalement des pâtes de ciment. E/C=0,50.

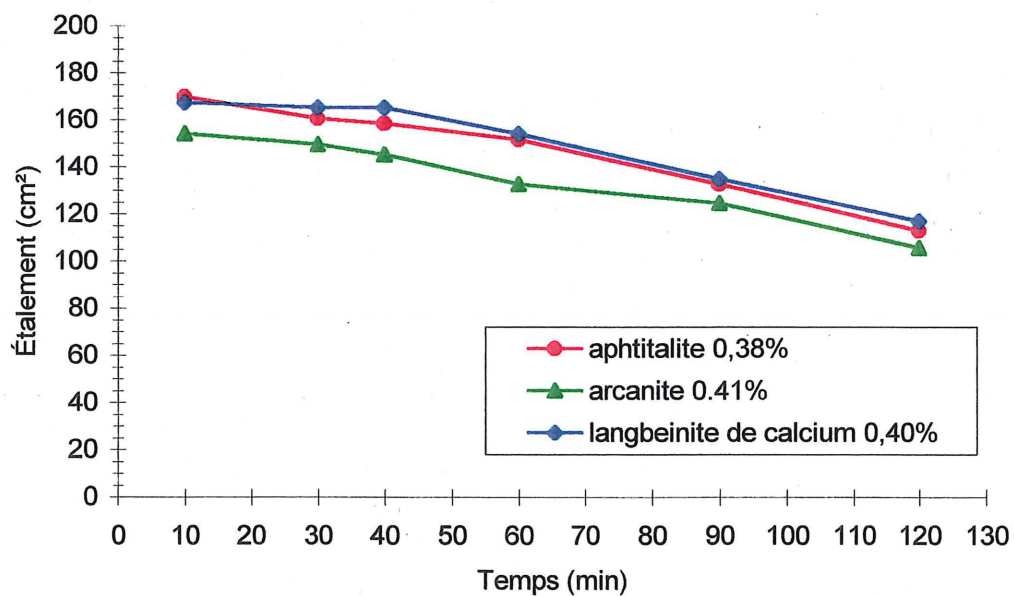


Figure 6.19b - Influence du type de sulfate alcalin (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) sur l'étalement des pâtes de ciment. E/C=0,35, 0,8% PNS.



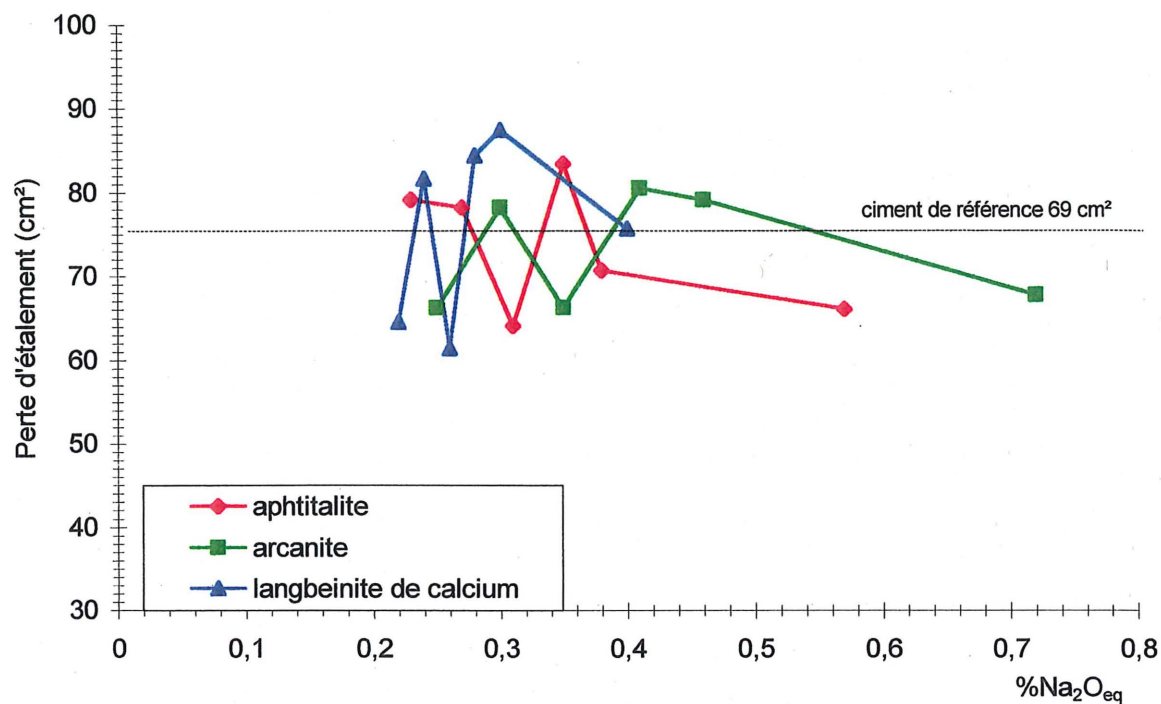


Figure 6.20 - Pertes d'étalement après 120 minutes des pâtes de ciment en fonction de la teneur en alcalis (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) provenant du sulfate alcalin. E/C=0,50.

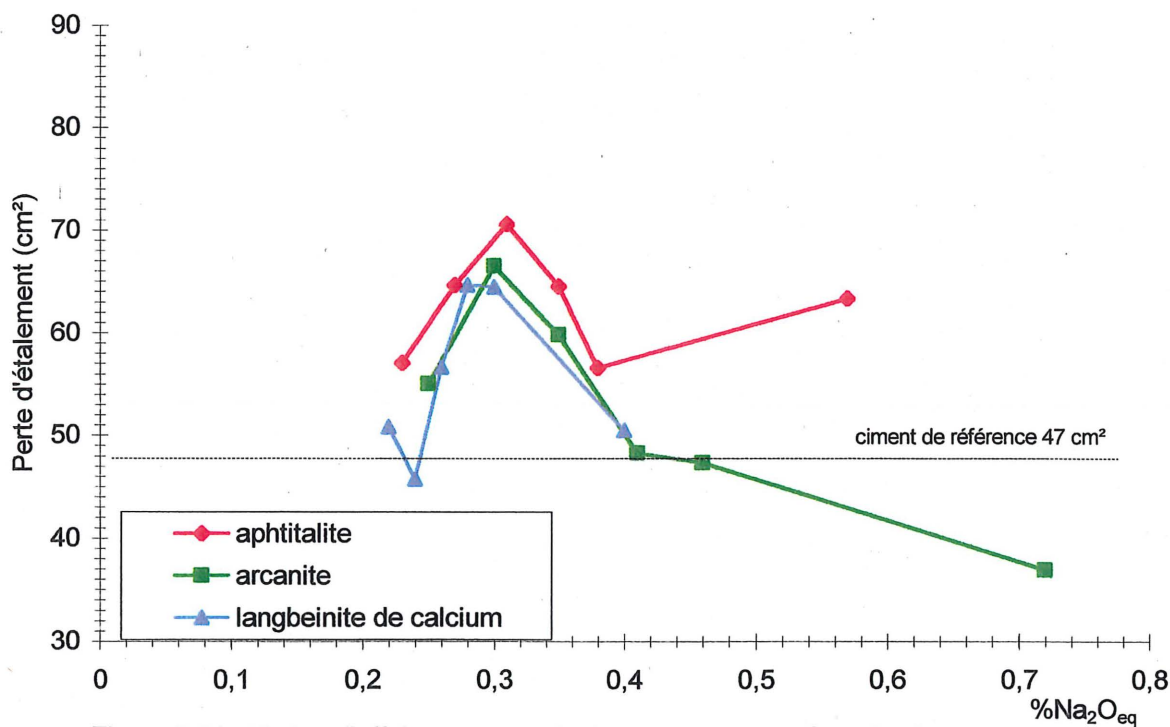


Figure 6.21 - Pertes d'affaissement après 120 minutes des pâtes de ciment en fonction de la teneur en alcalis (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) provenant du sulfate alcalin. E/C=0,35, 0,8% PNS.

En observant la figure 6.21. on remarque un optimum dans la perte d'étalement pour un rapport eau/ciment de 0,35 lorsque la teneur totale en alcalis est d'environ 0.30%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ . À ce rapport eau/ciment, presque tous les ciments présentent une perte d'étalement plus élevées que le ciment de référence après 120 minutes. Seul le ciment avec 0,72%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  sous forme d'arcanite montre une diminution marquée de la perte d'étalement et conserve une meilleure maniabilité à long terme.

#### **6.4 Résistance à la compression**

On a mesuré l'influence des sulfates alcalins sur les résistances à la compression en utilisant des cubes de mortier, de rapport eau/ciment de 0.485 sans superplastifiant et 0.35 avec superplastifiant (PNS).

##### **6.4.1 Aphaltalite**

Lorsque le rapport eau/ciment est de 0.50, l'effet du sulfate alcalin sur les résistances à la compression n'apparaît pas sur les résistances à un 1 jour (fig. 6.22). Par contre, la présence d'aphtitalite augmente les résistances à 7 et 28 jours par rapport au ciment sans alcalis ajoutés (référence) mais ces résistances varient inversement par rapport à la teneur en aphtitalite du mélange.



À bas rapport eau/ciment et en présence de superplastifiant ( $E/C=0,35$ ), les ciments contenant de l'aphtitalite ajouté montrent des résistances à 1 jour légèrement plus élevées que le ciment de référence et la résistance augmente avec la teneur en alcalis (fig. 6.23). Après 7 jours, le ciment avec 0.57%  $Na_2O_{eq}$ , qui présentait la meilleure résistance à 1 jour, montre des résistances nettement inférieures aux autres ciments dont le ciment de référence. Les ciments avec 0.27% et 0.35%  $Na_2O_{eq}$  ont des résistances supérieures au ciment de référence et les résistances diminuent avec l'augmentation de la teneur en  $Na_2O_{eq}$ . À 28 jours, tous les ciments avec aphtitalite présentent des résistances plus faibles que le ciment de référence.

#### 6.4.2 Arcanite

On observe sur la figure 6.24 une légère augmentation des résistances à 1 jour pour les ciments contenant un sulfate alcalin ajouté sous forme d'arcanite dans les mélanges avec un rapport eau/ciment de 0.50.

Après 7 et 28 jours de mûrissement, la résistance à la compression des cubes de mortier diminue avec l'augmentation de la teneur en alcalis (fig. 6.25). Lorsque la teneur en arcanite est élevée, les résistances ont tendance à diminuer et se rapprocher de la résistance du ciment de référence. À rapport eau/ciment de 0.35, la présence d'arcanite augmente les résistances à la compression à 1 jour. Cependant, à 28 jours, les ciments avec arcanite montrent des résistances similaires mais toutes inférieures à la résistance du ciment de référence.

#### 6.4.3 Langbeinite de calcium

Le langbeinite de calcium a peu d'effet sur les résistances à 1 jour pour un rapport eau/ciment de 0,50 (fig. 6.26). Les résistances à 7 jours des ciments avec 0,28% et 0,40%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  sont plus élevées et plus basse respectivement que le ciment de référence. Ce comportement différent de celui observé sur les ciments contenant de l'aphtitalite et de l'arcanite a déjà été observé avec les résultats de calorimétrie.

À rapport eau/ciment de 0,35 (fig. 6.27), les résistances des ciments avec langbeinite de calcium sont très légèrement supérieures aux résistances du ciment de référence à 7 jours mais très légèrement inférieures à 28 jours. Les résultats sont considérés comme peu significatifs étant donné les écarts très faibles entre les résistances. On dira plutôt que la présence de langbeinite de calcium semble avoir peu d'effet sur les résistances à la compression des mortiers.

#### 6.4.4 Influence du type de sulfate alcalin

En comparant les ciments ayant des teneurs en alcalis autour de 0,30%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , on constate qu'il y a très peu de différences entre les résistances à la compression après 1, 7 et 28 jours (fig. 6.28 et 6.29). Il semble donc que ce soit plus la teneur en alcalis que le type de sulfate alcalin qui influence les résistances à la compression.

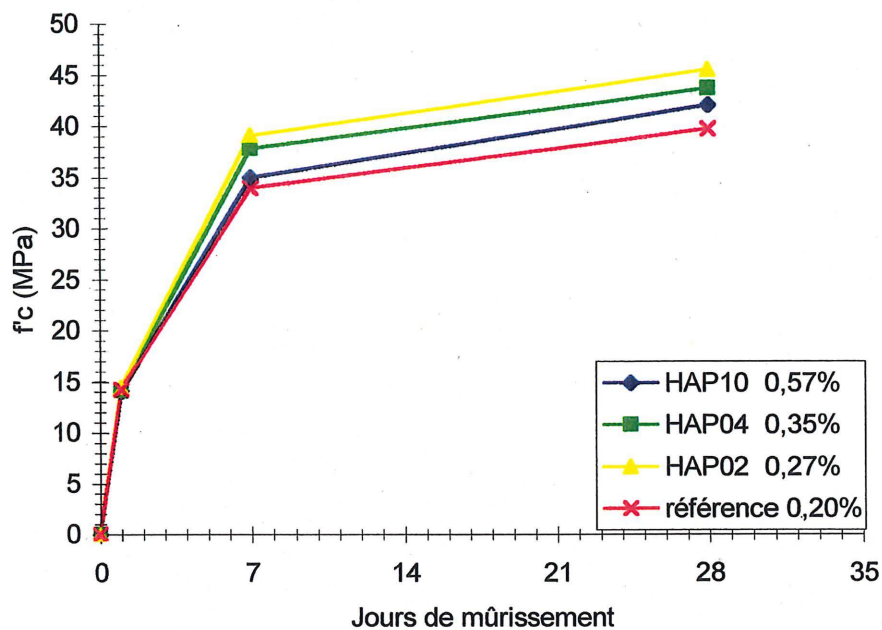


Figure 6.22 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec aaptitalite (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  total).  $E/C=0,485$ .

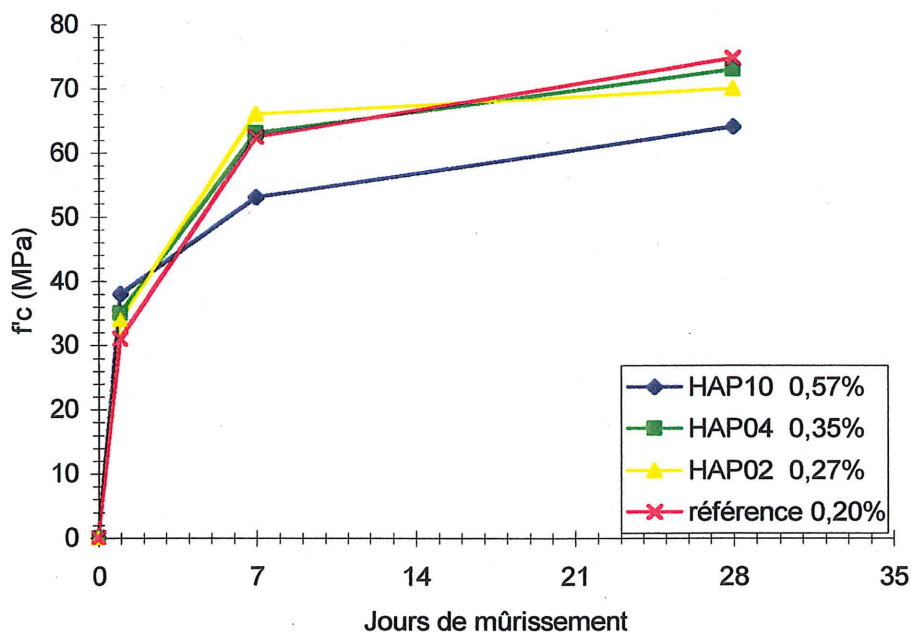


Figure 6.23 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec aaptitalite (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  total).  $E/C=0,35$  0,4% PNS.

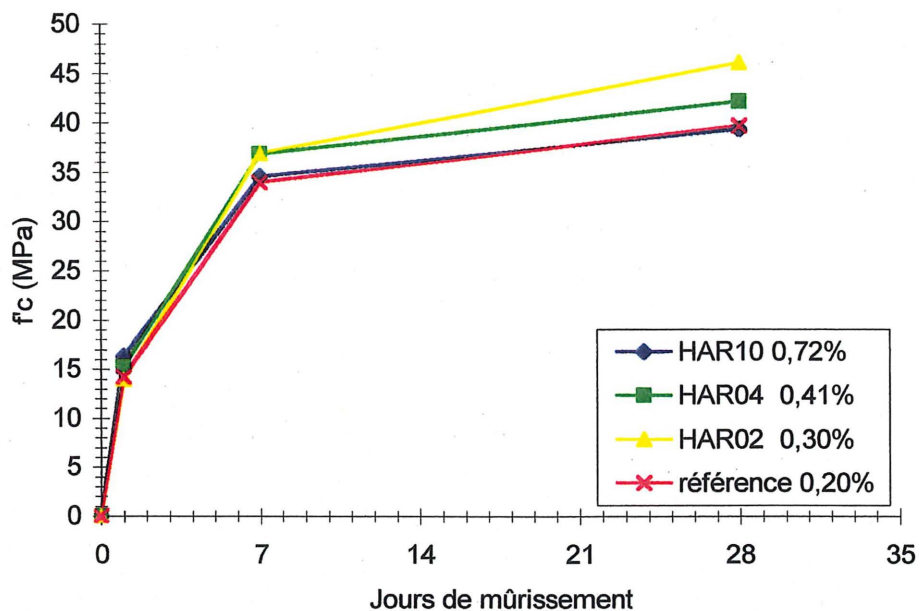


Figure 6.24 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec arcanite (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> total). E/C=0,485.

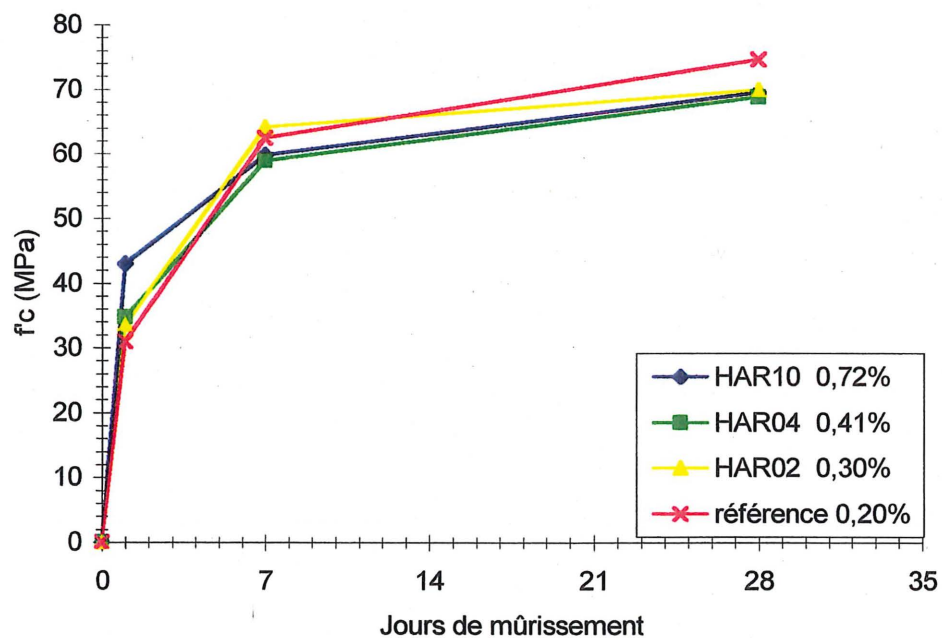


Figure 6.25 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec arcanite (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> total). E/C=0,35 0,4% PNS.

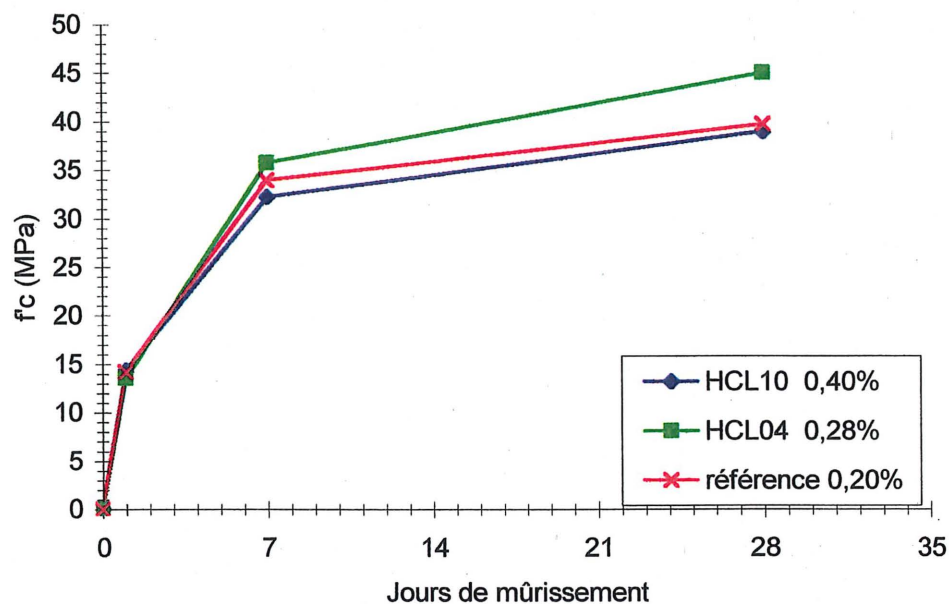


Figure 6.26 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec langbeinite de calcium (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> total). E/C=0,485.

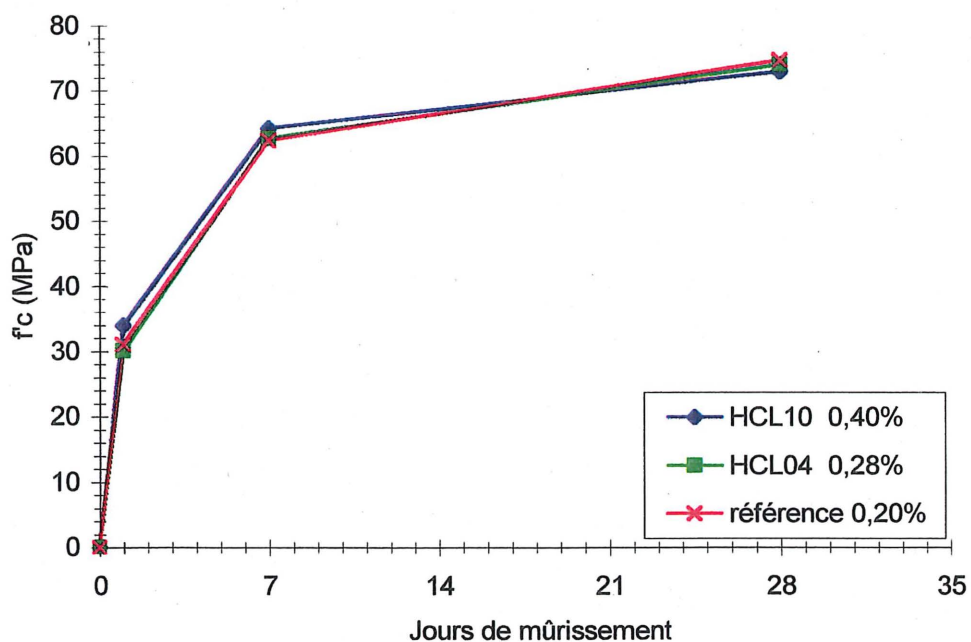


Figure 6.27 - Résistances à la compression sur cubes de mortier des ciments avec langbeinite de calcium (%Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> total). E/C=0,35  
0,4% PNS.

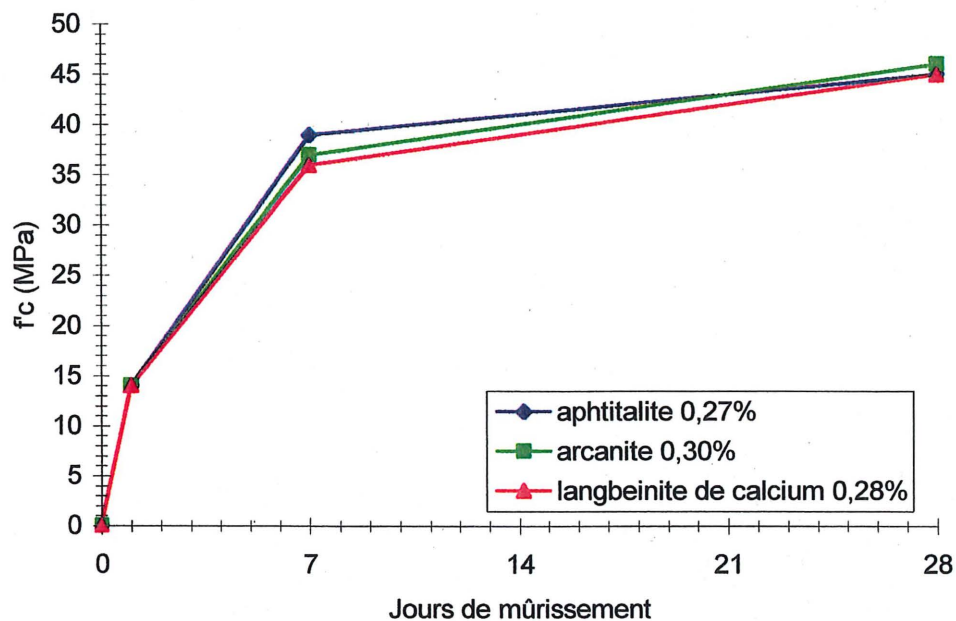


Figure 6.28 - Influence du type de sulfate alcalin sur les résistances à la compression sur cubes de mortier (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  total).  $E/C=0,485$ .

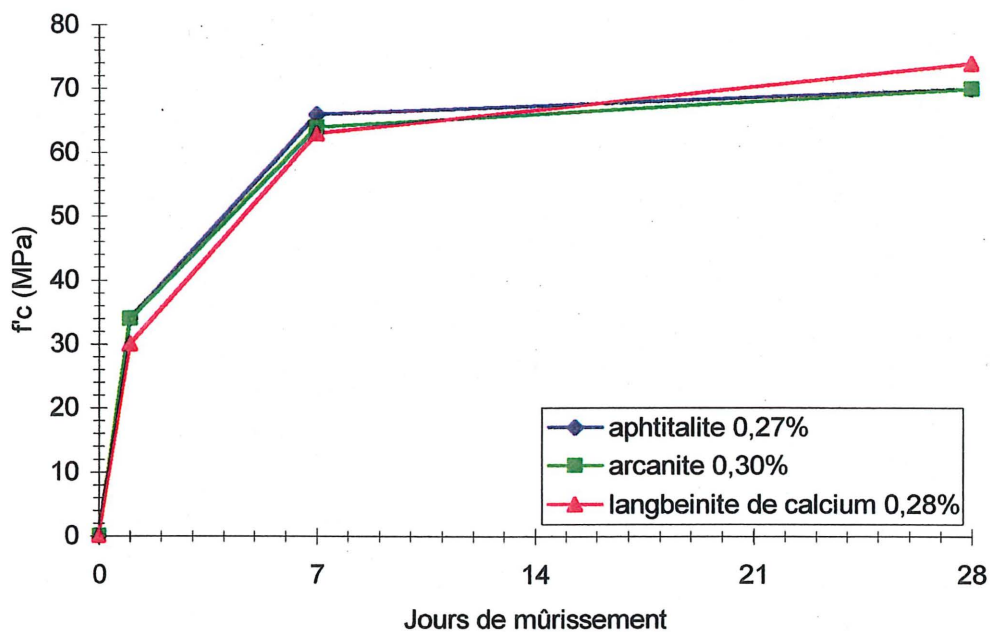


Figure 6.29 - Influence du type de sulfate alcalin sur les résistances à la compression sur cubes de mortier (% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  total).  $E/C=0,35$ , 0,4% PNS.

## **7. DISCUSSION ET ANALYSE DES RÉSULTATS**

### **7.1 Comportement des ciments contenant des sulfates alcalins**

On a constaté que les propriétés des ciments à faible teneur en alcalis ne sont pas tellement affectées pour des rapports eau/ciment élevé. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'une quantité importante d'eau dans le mélange qui permet la lubrification des particules de ciment ce qui entraîne une bonne maniabilité du mélange. Ceci indique aussi que les alcalis n'influent pas uniquement sur les grains de ciment mais interagissent probablement avec les produits en solution.

Par contre, les sulfates alcalins semble influencer significativement le comportement des mélanges à bas rapport eau/ciment en présence d'un superplastifiant de type PNS. Ceci est vérifié pour les mesures de calorimétrie, de conductivité, de fluidité et de résistance à la compression.

Les mélanges de ciment contenant des sulfates alcalins présentent donc une plus grande activité comme l'ont démontrée les mesures de calorimétrie et de conductivité. À partir des courbes de calorimétrie, on peut croire qu'un plus grand nombre de réactions sont complétées au début de l'hydratation lorsque la teneur totale en alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) est élevée puisque le dégagement de chaleur ralentit de façon significative après 16 heures. L'augmentation de la chaleur dégagée au début de la prise et l'augmentation des résistances à court terme laisse

supposer que les alcalis affectent les réactions au début de l'hydratation. Il est possible que l'amélioration de la fluidité permette un meilleur mouillage des grains de ciment.

La présence des alcalis augmente la conductivité des pâtes de ciment puisque les ions alcalins passent rapidement en solution. Les conductivités des ciments contenant un sulfate alcalin sont toujours supérieures à celles obtenues pour le ciment de référence. On constate que la conductivité augmente avec la teneur en alcalis du mélange (suspension) pour tous les types de sulfate alcalin.

Les essais de calorimétrie et de conductivité montrent que les alcalis en faible teneur n'affectent pas le début de la prise et que la durée de la période dormante demeure sensiblement la même peu importe la teneur en alcalis. Il est à noter que la différence dans la durée de la période dormante des essais de conductivité ( $E/C=2.0$ ) et de calorimétrie ( $E/C=0.35$ ) peut être expliquée par l'état de dilution des mélanges testés.

L'effet le plus significatif des sulfates alcalins a été la grande amélioration de la fluidité des mélanges de ciment à bas rapport eau/ciment ( $E/C=0.35$ ). Dans tous les cas, l'étalement des pâtes augmente à mesure qu'augmente la teneur en sulfates alcalins ou en alcalis. C'est l'aphtitalite qui apparaît le plus efficace pour fluidifier les pâtes de ciment alors que son taux d'augmentation de l'étalement est supérieur aux deux autres sulfates alcalins (Tableau 7.1).

On constate sur la figure 7.1 la présence d'un optimum. Lorsque l'ajout dépasse 0.19% (0.39% total) en aphtitalite et 0.26% (0.42% total) en arcanite, on observe une diminution du gain



**TABLEAU 7.1 EFFICACITÉ DU SULFATE ALCALIN À AUGMENTER L'ÉTALEMENT  
(E/C=0,35 0,8% PNS)**

Type de sulfate alcalin ajouté	Augmentation de l'étalement E/C=0,35 0,8% PNS (cm <sup>2</sup> )	Teneur en alcalis ajouté ( %Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> )	Taux d'augmentation de l'étalement (cm <sup>2</sup> / 0.1%Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ajouté)
Aphthalite	87	0,18	48
Arcanite	71	0,21	34
Langbeinite de calcium	84	0,20	42

d'étalement qui correspond à la différence entre les étalements du ciment avec sulfate alcalin et du ciment de référence. Les essais sur les ciments contenant du langbeinite de calcium ne permettent pas d'observer le même phénomène car les teneurs en alcalis sont légèrement plus faibles.

L'augmentation de la fluidité à bas rapport eau/ciment est probablement liée à l'interaction entre les phases du ciment, notamment le C<sub>3</sub>A. et le superplastifiant. Selon Nawa et coll. (1989), une faible teneur en alcalis en solution diminue l'interaction entre ces constituants. Ceci permet au superplastifiant de rester en solution et de faire un meilleur travail de dispersion. Une teneur plus élevée aura par contre un effet négatif sur la double couche qui se forme à la surface des grains de ciment et pourrait occasionner une floculation des grains de ciment et diminuer la fluidité. Ceci explique le phénomène d'optimum an alcalis.

Par contre, il semble que les sulfates alcalins augmentent la perte d'étalement en présence d'un superplastifiant. Dans la plupart des cas, la perte d'étalement est plus élevée que dans le cas

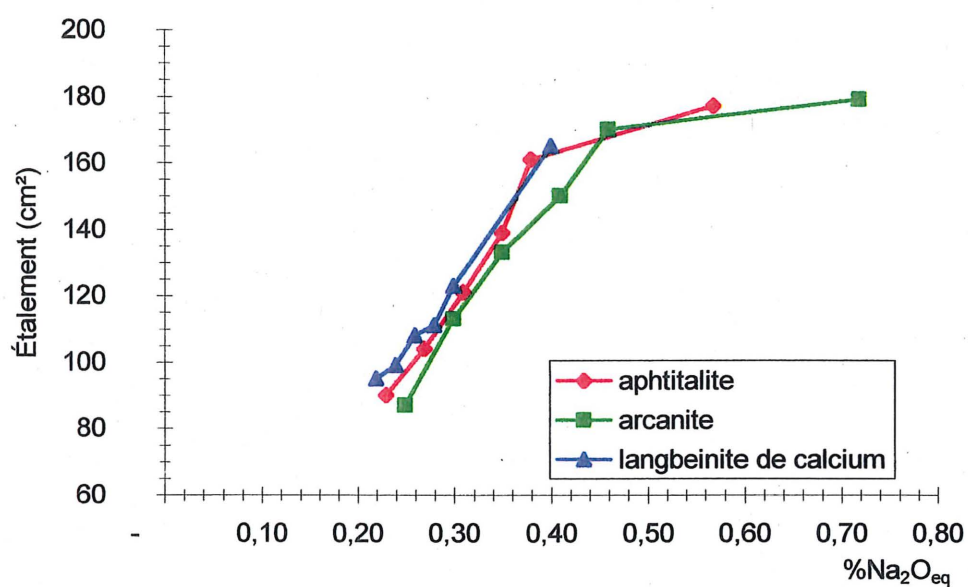


Figure 7.1 - Étalement après 30 minutes des ciments en fonction de la teneur en alcalis totaux équivalents (%Na₂Oeq) en fonction du type de sulfate alcalin. E/C=0,35, 0,8% PNS.

du ciment de référence (sans alcalis ajoutés). Cette perte d'étalement, sans lien avec la durée de la période dormante, semble due en partie à l'effet des alcalis ou du superplastifiant sur les réactions d'hydratation.

D'autre part, on a remarqué, en accord avec la littérature, que les alcalis diminuent les résistances à la compression à 28 jours des mélanges de mortier [Tang et Tresouthick, 1992, Tagnit-Hamou et Bouraoui, 1997, Tagnit-Hamou et Sarkar, 1990]. Aussi, les résistances à la compression à 1 jour sont plus élevées, confirmant l'effet accélérant des alcalis sur la formation des produits d'hydratation comme les C-S-H. Enfin, l'influence sur les valeurs de résistance à la compression est principalement due à la teneur en alcalis plutôt qu'au type de sulfate alcalin.

Il est à noter que le sulfate alcalin, particulièrement le langbeinite de calcium, apporte une quantité assez importante de  $\text{SO}_3$  qui semble influencer le comportement du ciment. Par ailleurs, il semble que les sulfates alcalins n'ont pas d'influence sur l'épuisement et l'utilisation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant principalement du gypse. Ainsi, il est raisonnable de penser que la présence d'un sulfate alcalin sous forme de langbeinite de calcium pourrait permettre le remplacement d'une certaine quantité de gypse sans affecter de façon importante les propriétés d'un ciment.

## **7.2 Ciments avec poussière de cimenterie (CKD)**

Les résultats obtenus à partir des ciments contenant la poussière de cimenterie ne sont pas concluants. Il semble que l'ajout de poussière de cimenterie dans le cadre de ce programme de

recherche n'était pas en quantité suffisante pour influencer de façon significative le comportement des mélanges de ciment.

Les essais de fluidité à l'aide du test de mini-cône ont donné des résultats incomplets et il est difficile de tirer des conclusions valables. Les résultats laissent croire que les ciments se seraient comportés de façon similaire aux ciments avec sulfates alcalins si la teneur en alcalis apportée par la poussière avait été plus importante. On note quand même que la poussière peut influencer la fluidité sans influencer la perte d'étalement par rapport au ciment de référence sans alcalis. On remarque qu'à rapport eau/ciment de 0.50, l'étalement des pâtes avec poussière de cimenterie est plus élevée comparativement aux ciments contenant un sulfate alcalin pour une même teneur en alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ).

Par contre, les essais de calorimétrie et de conductivité des pâtes de ciment avec poussière de cimenterie ne permettent pas de conclure de façon satisfaisante sur le comportement de tels ciments. On peut croire que l'ajout de CKD en quantité importante soit limité par quelques effets secondaires.

### **7.3 Considérations sur les résultats, les matériaux et la méthodologie**

Il est à noter que les ciments présentent un comportement rhéologique difficile probablement à cause de la teneur élevée en  $\text{C}_3\text{S}$  du clinker et demandent un dosage assez élevé en superplastifiant.

Les ciments produits pour cette recherche ont été obtenu du cobroyage du clinker avec un des types de sulfate alcalin ou poussière de cimenterie. Ceci a permis d'avoir une meilleure homogénéité des sulfates alcalins et du gypse dans le ciment. La teneur totale en  $\text{SO}_3$  utilisée pour produire les ciments est basée sur la teneur en  $\text{SO}_3$  d'un ciment produit à partir du même clinker. Comme les compositions du clinker et du ciment peuvent varier, il est possible que la teneur totale en  $\text{SO}_3$  utilisée lors de la fabrication des ciments ne soit pas optimale. On considère que cela a peu d'influence puisque les ciments sont utilisés pour comparaison et avaient tous la même teneur en sulfates. De plus, étant donné que les ciments ont été fabriqué en utilisant le même gypse (de même provenance) et en utilisant le même temps de broyage, on assume que tous les ciments contiennent les mêmes proportions de gypse/hémihydrate/ anhydrite.

Cependant, le cobroyage des sulfates alcalins et du clinker ne permet pas d'avoir les substitutions des alcalis dans les phases du clinker comme on en rencontrerait en cimenterie. Aussi, les alcalis ajoutés au clinker sont des alcalis solubles, ce qui n'est pas le cas dans les ciments industriels. Pour les besoins de l'étude, on a jugé tout de même que le comportement des ciments fabriqués en laboratoire indiquerait de façon assez juste le comportement de ciments industriels.

Aussi, pour éviter de faire un nombre important d'analyses chimiques coûteuses et laborieuses, on assume que les ciments fabriqués contenaient les teneurs en sulfates alcalins calculées de façon mathématique et théorique.

## 8. CONCLUSION

Les travaux de cette recherche ont permis l'étude de ciments contenant des sulfates alcalins. Les essais ont portés sur l'hydratation, la fluidité et les résistances à la compression des mélanges.

On a observé la plus grande activité d'hydratation des mélanges due à la présence des alcalis et à l'amélioration de la fluidité. L'activité augmente avec la teneur en alcalis mais ne dépend pas particulièrement du type de sulfate alcalin ajouté.

On a constaté que l'ajout d'alcalis sous forme de sulfates alcalins augmente grandement la fluidité des pâtes de ciment à faible rapport eau/ciment mais n'ont que peu d'effet sur l'étalement des mélanges de rapport eau/ciment élevé. L'effet fluidifiant est directement relié à la teneur en sulfate alcalin. Ce sont l'aphtitalite et le langbeinite de calcium qui permettent une meilleure maniabilité des mélanges de ciment.

Les alcalis augmentent les résistances à la compression à court terme (1 jour) mais diminuent celles à long terme (28 jours). Les résistances à la compression sont plus influencées par la teneur en alcalis que par le type de sulfate alcalin ajouté.

Ainsi, à partir des résultats obtenus, il est possible de tirer profit des propriétés des alcalis sur les mélanges à bas rapport eau/ciment dans lesquels est utilisé un superplastifiant et pourrait très bien s'intégrer dans la recherche de bétons toujours plus performants.

## BIBLIOGRAPHIE

- AİTCIN. P.C. (1990). *L'emploi des fluidifiants dans les bétons à hautes performances*. Les bétons à hautes performances, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées. Paris. p.31-48.
- CAMPBELL. D.H., (1986). Microscopical examination and interpretation of Portland Cement and Clinker. Portland Cement Association. 343 p.
- CARLES-GIBERGUES. A.. (1995). *Les apports de la diffraction des rayons-X dans l'étude des bétons*. dans TAGNIT-HAMOU, A.. (1995). *Microstructure et physico-chimie des ciments et des bétons*. notes de cours. Université de Sherbrooke. 28 p.
- HANNA. É. (1990). *La rhéologie des bétons haute performance*. mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke. 126 p.
- JAWED. I., SKALNY, J., (1977). *Alkalies in cement: a review*. Cement and concrete research. vol. 7, p. 719-730.
- JOLICOEUR. (1993). *Cement-Superplasticizer compatibility in high performance concrete : the role of sulfate*. présenté à la rencontre annuelle du Réseau de Centres d'Excellence sur le Béton. Toronto. p.171-189.
- JOLICOEUR. C., NKINAMUBANZI. P.C., SIMARD. M.A., PIOTTE. M. (1994). *Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete*. 4<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Montréal. 63-88.
- KANTRO. D.L.. (1980). *Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - a miniature slump test*. Cement, concrete and aggregates. CCAGDP. vol. 1, no 2, p. 95-102.
- MARCIANO. E., ZAMPIERI. V.A., CENTURIONE. S.L.. (1987). *Considerations about the quantitative study of Portland cement clinker through reflected light microscopy*.
- MILLER. F. M., TANG. F. J.. (1996). *The distribution of sulfur in present-day clinkers of variable sulfur content*. Cement and Concrete Research. vol.26, no.12, p.1821-1829.
- MOR. A., MEHTA. P.K.. (1984). *Effect of superplasticizing admixtures on cement hydration*. Cement and concrete research. vol.14.. p.754-756.
- NAWA. T., EGUCHI. H., FUKAYA. Y.. (1989). *Effect of alkali sulfate on the rheological behavior of cement paste containing a superplasticizer*. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> CANMET/ACI International Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete. Ottawa. SP-119. p.405-424.

OSTIGUY, M. (1994), *Compatibilité ciment/superplastifiant - Influence du type de ciment et de superplastifiant*, mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke, p.3-12.

PAILLÈRE, A.M., ALÈGRE, R., RANC, R., BUIL, M., (1984), *Interaction entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments*, Bulletin de liaison du Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, no.136, p.105-108.

RAMACHANDRAN, V.S., (1992), *Superplasticizers*, Cement and concrete. Science and technology, ABI books private limited, New Delhi, p.345-375.

RANC, R., (1990), *Interaction entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments*, Ciments, Bétons, Plâtres et Chaux, Paris, no.782, p.19-21.

SAMET, B., SARKAR, S.L., (1997), *Influence of different alkali combinations on the rheology of cements*, World Cement Research and Development, avril, p.110-125.

TAGNIT-HAMOU, A., AÏTCIN, P.C., (1993), *Cement and Superplasticizer Compatibility*, World Cement, vol.24, no.8, p.38-42.

TAGNIT-HAMOU, A., BOURAOU, S., (1997), *Effect of alkali sulfates on cement hydration at low and high water-cement ratios*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> Congress on the Chemistry of Cement, Guthberg, vol.2, p.2ii012, 8 p.

TAGNIT-HAMOU, A., SARKAR, S.L., (1990), *The influence of varying sulphur content on the microstructure of commercial clinkers and the properties of cement*, World Cement, vol.21, no.9, p.389-393.

TANG, F.J., (1992), *Optimization of sulfate form and content*, Research and development bulletin, RD105T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 39 p.

TANG, F.J., TRESOUTHICK, S.W., (1992), *Hydration and performance of cements with various amounts and forms of added sulfate*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli, p.317-323.

UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SHIRASAKA, T., SAWAKI, D., (1992), *Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste*, Cement and Concrete Research, vol.22, p.1115-1129.

VERNET, C., NOWORYTA, G., (1992), *Conductometric test for cement-admixture systems*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli, vol.V, p. 627-633.